

**Eisenhaltige Schlämme
aus Grubenwasserreinigungsanlagen
des Lausitzer Braunkohlereviers**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur
Andreas Gröschke**

aus Cottbus

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Grünewald

Gutachter: Privatdozent Dr.-Ing. habil., Dr. rer. nat. Klaus-Jürgen Hüniger

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 2007

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 2001-2006 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Hydrologie und Wasserwirtschaft der Brandenburgischen Technischen Universität. In diesem Zeitraum wurden gemeinsam mit dem Ingenieurbüro für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden, mehrere Projekte für die Vattenfall Europe AG und die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH realisiert, die eisenhaltige Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen zum Inhalt hatten. Die Praxisrelevanz und weltweite Bedeutung dieser Thematik waren der Anlass für die Weiterführung der Arbeiten im Rahmen einer Promotion.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinem Betreuer Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Grünewald für die erwiesene Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Sein Engagement hat mir die wissenschaftliche Arbeit ermöglicht und für die nötigen Freiräume gesorgt.

Das erreichte Niveau bei der komplexen Betrachtung der im Braunkohlebergbau anfallenden eisenhaltigen Schlämme wäre ohne die gegenseitig befruchtende Zusammenarbeit mit Dr. Wilfried Uhlmann nicht möglich gewesen. In stunden- und manchmal tagelangem, konstruktivem Meinungsaustausch wurden Versuche konzipiert, Ideen entwickelt und Ergebnisse diskutiert. Hierfür möchte ich von ganzem Herzen Dank sagen.

Grundlage für die mehrjährige kontinuierliche Beschäftigung mit dem Thema war das Interesse der Vattenfall Europe AG. Ich möchte mich an dieser Stelle ausdrücklich bei den Herren Ingolf Arnold und Dr. Wolfgang Rolland für die vertrauensvolle Kooperation sowie für die Genehmigung zur Veröffentlichung von Daten und Untersuchungsergebnissen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Privatdozent Dr.-Ing. habil., Dr. rer. nat. Klaus-Jürgen Hüniger für die Hinweise zur Konzeption der Dissertation sowie für die anregenden Diskussionen zu mineralogischen Problemen und Fragen der Phasenanalytik. In diesen Dank möchte ich die Kollegen Dr. Viola Wilker und Dr. Wolfgang Wiehe einschließen, die thermogravimetrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt und Empfehlungen zu deren Interpretation gegeben haben. Bedanken möchte ich mich bei Dr. Thomas Fischer und Dr. Ralph Schöpke, die stets als Ansprechpartner zur Verfügung standen und freundlicherweise die Durchsicht des Manuskripts zum chemischen Schlamm-Modell übernommen haben.

Nicht zuletzt danke ich all denen, die meinen beruflichen und wissenschaftlichen Weg in den vergangenen Jahren begleitet und unterstützt haben, insbesondere meinen Kollegen vom Lehrstuhl für Hydrologie und Wasserwirtschaft.

Ich möchte die Dissertation meinen Eltern Charlotte und Herbert Gröschke widmen. Sie schufen die Voraussetzungen für den erfolgreichen Abschluss des Studiums und waren in schwierigen Momenten stets verständnisvoll und hilfreich an meiner Seite.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	2
Inhaltsverzeichnis.....	3
Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	10
Abkürzungsverzeichnis	11
Physikalische und chemische Größen, Symbole, Einheiten, Dimensionen und Konstanten	13
1 Eisenhaltige Schlämme im Braunkohlebergbau	16
2 Zielstellung.....	23
3 Material und Methoden	28
3.1 Material.....	28
3.2 Methoden.....	30
4 Grundlagen und aktueller Kenntnisstand.....	39
4.1 Grundlagen des physikalischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand	39
4.1.1 Einfluss von Druck und Temperatur auf die Dichte reinen, gasfreien Wassers	39
4.1.2 Einfluss gelöster Salze auf die Dichte wässriger Lösungen	42
4.1.3 Einfluss gelöster Gase auf die Wasserdichte	45
4.1.4 Einfluss suspendierter Feststoffe auf die Schlammdichte	47
4.1.5 Zusammenhang zwischen Salinität und Wasserdichte	50
4.2 Grundlagen des mineralogischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand.....	52
4.2.1 Klassifizierung von eisenhaltigen Schlämmen im Braunkohlebergbau	52
4.2.2 Mineralogische Zusammensetzung eisenhaltiger Schlämme.....	54
4.2.3 Eigenschaften der Festphasen	59
4.2.4 Flockungshilfsmittel	61
4.2.5 Flockungsmittel.....	62
4.2.5.1 Stoffliche Zusammensetzung des Rohstoffes der Flockungsmittel- herstellung.....	62
4.2.5.2 Mineralogische Zusammensetzung der Flockungsmittel	63
4.2.5.3 Hydratation und Carbonatisierung der Zementkomponenten	64
4.3 Grundlagen des chemischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand.....	65
4.3.1 Pufferprozesse.....	65
4.3.2 Oberflächenkomplexbildung	66
4.3.3 Doppelschichtmodell.....	70
5 Interpretation der Untersuchungsergebnisse.....	71
5.1 Physikalisches Schlamm-Modell	71
5.1.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung des Mehrphasensystems Schlamm	71
5.1.2 Physikalisches Schlamm-Modell für teilentwässerten Schlamm	82
5.1.3 Anwendung des physikalischen Schlamm-Modells auf Schlämme aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviere.....	85
5.1.3.1 Feststoffgehalt und Salinitätsanteil am Trockenrückstand.....	85
5.1.3.2 Chemische Eigenschaften der Originalschlämme	87
5.1.3.3 Chemische Kennzeichnung der Schlammwässer.....	87
5.1.3.4 Zusammensetzung der Trockenrückstände teilentwässerter Schlämme	93
5.1.3.5 Chemische Kennzeichnung des Feststoffanteils	96

5.1.3.6	Berechnung der Feststoffdichte	98
5.2	Ergebnisse und Interpretation der phasenanalytischen Untersuchungen als Bestandteil des mineralogischen Schlamm-Modells	100
5.2.1	Untersuchungen der Flockungs- und Flockungshilfsmittel	100
5.2.1.1	Kohlenstoffeintrag in GWRA durch Flockungshilfsmittel	100
5.2.1.2	Zusammensetzung der Flockungsmittel	101
5.2.1.3	Anteil der Flockungsmittel am Feststoff der Schlämme	104
5.2.2	Untersuchungen der Eisenhydroxidschlämme	105
5.2.2.1	Carbonatbestimmung	105
5.2.2.2	Lichtmikroskopie	106
5.2.2.3	Röntgendiffraktometrie	107
5.2.2.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse	109
5.2.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse	117
5.2.3	Untersuchungen zum Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Zusammensetzung des Trockenrückstandes und der Festphasen	120
5.2.4	Untersuchungen zur Eisenhydroxidschlammeinleitung in Tagebauseen	122
5.3	Ergebnisse und Interpretation der pH-stat- und Titrationsversuche	127
5.3.1	pH-stat Versuche	127
5.3.2	Titrationenversuche	133
5.4	Modellierung des Verhaltens von EHS bei Säuretitration	139
5.4.1	Möglichkeiten des Programms PHREEQC	139
5.4.2	Adaption von PHREEQC	140
5.4.2.1	Definition der Eisenhydroxidoberflächen	140
5.4.2.2	Lösung der Eisenhydroxide	141
5.4.2.3	Oberflächenkomplexierung mit Kieselsäure	142
5.4.2.4	Oberflächenkomplexierung mit Aluminium	146
5.4.2.5	Oberflächenkomplexierung mit Carbonat	148
5.4.2.6	Oberflächenkomplexierung mit Schwermetallen	149
5.4.2.7	Oberflächenkomplexierung mit Arsen	150
5.4.2.8	Oberflächenkomplexierung mit Sulfat	151
5.4.2.9	Oberflächenkomplexierung mit Mangan	152
5.4.2.10	Oberflächenkomplexierung mit Calcium, Strontium und Magnesium	153
5.4.3	Ergebnisse der Modelladaption	155
6	Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	159
6.1	Physikalisches Schlamm-Modell	159
6.1.1	Grundlagen und Möglichkeiten des physikalischen Schlamm-Modells	159
6.1.2	Chemische Kennzeichnung der Schlämme aus Lausitzer GWRA	159
6.1.3	Methodische Aspekte des physikalischen Schlamm-Modells	161
6.2	Mineralogisches Schlamm-Modell	162
6.2.1	Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel	162
6.2.2	Charakterisierung des Feststoffanteils der Eisenhydroxidschlämme	163
6.2.3	Einfluss des Trocknungsprozesses auf den Trockenrückstand und die Festphasen	164
6.2.4	Klassifizierung der Festphasen	165
6.2.5	Genese der Festphasen und Bindungsformen der Elemente im Feststoff und Trockenrückstand der Schlämme	168

6.2.5.1	Eisen	168
6.2.5.2	Silicium	169
6.2.5.3	Aluminium	170
6.2.5.4	Calcium	170
6.2.5.5	Schwefel	171
6.2.5.6	Magnesium	172
6.2.5.7	Mangan	173
6.2.5.8	Anorganischer Kohlenstoff	173
6.2.5.9	Organischer Kohlenstoff	173
6.2.5.10	Strontium	174
6.2.5.11	Chlor, Natrium, Kalium	174
6.2.5.12	Schwermetalle und Arsen	175
6.2.5.13	Phosphor	176
6.2.6	Reduziertes Festphasenmodell	176
6.2.7	Veränderungen der Eisenhydroxidschlämme in Tagebauseen	178
6.2.8	Methodische Aspekte der phasenanalytischen Untersuchungen	179
6.3	Chemisches Schlamm-Modell	181
6.3.1	Umweltverhalten der neutralen und schwach alkalischen Schlämme aus GWRA	181
6.3.2	Rückschlüsse auf Bindungsformen der Schlamminhaltsstoffe	182
6.3.3	Adaption des Computerprogramms PHREEQC an die EHS-Problematik	183
6.3.4	Kinetik der Pufferprozesse	183
6.3.5	Optimierung der Untersuchungsmethodik zum chemischen Schlamm-Modell	184
6.4	Klassifizierung der eisenhaltigen Schlämme aus Lausitzer GWRA	187
6.5	Untersuchungsprogramme	190
7	Resümee und Ausblick	193
Quellenverzeichnis		195
Veröffentlichungen		195
Unveröffentlichte Studien		199
Anlagenverzeichnis		201
Anlagen		203

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Bildung von eisenhaltigen Schlämmen im Braunkohlebergbau des Lausitzer Reviers.....	17
Abb. 2:	Revierübersicht mit Darstellung vorhandener und geplanter GWRA und WBA (Stand Ende 2005).....	19
Abb. 3:	Entnahmestellen der Schlammproben	29
Abb. 4:	Berechnete Dichten für reines, gasfreies Wasser	40
Abb. 5:	Thermischer Dichtegradient von reinem, gasfreiem Wasser im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C bei hydrostatischen Drücken bis 40 bar	41
Abb. 6:	Barometrischer Dichtegradient von reinem, gasfreiem Wasser im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C bei hydrostatischen Drücken bis 40 bar	42
Abb. 7:	Salinitätskoeffizient β_{SAL} im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C bei Normaldruck	44
Abb. 8:	Wasserdichte ρ_{W} im Salinitätsbereich bis 4 g/kg bei Normaldruck.....	45
Abb. 9:	Differenz zwischen der Dichte luftgesättigten und luftfreien Wassers unter Normaldruck	46
Abb. 10:	Die Schlamm-dichte als Funktion des Feststoffgehaltes und der Feststoff-dichte	50
Abb. 11:	Prozentuale Abweichung der volumenbezogenen Salinität SAL_V als Massekonzentration von der Salinität SAL als Masseanteil.....	51
Abb. 12:	Änderungsbetrag der Salinität bei einer Änderung der Dichte des Schlammwassers um 0,0001 g/cm ³	51
Abb. 13:	Ablagerungen von Schwertmannit im Lüftungs- und Kontrollschacht der GFK-Rohrleitung für die Ableitung von Grubenwasser des Tagebaues Nochten zur GWRA Schwarze Pumpe	53
Abb. 14:	Phasenzusammensetzung der Ausfällungen künstlich erzeugter AMD bei mikrobiologisch katalysierter Oxidation	55
Abb. 15:	Mittlerer Mineralbestand des Schaumkalkhorizontes der Lagerstätte Rüdersdorf	62
Abb. 16:	Oberflächenkomplexbildung von Eisen(III)hydroxid-Oberflächen mit Metallionen als Funktion des pH-Wertes	68
Abb. 17:	Oberflächenkomplexbildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Anionen als Funktion des pH-Wertes.....	68
Abb. 18:	Physikalisch- chemische Kennzeichnung der Schlammkomponenten	72
Abb. 19:	Trockenrückstände der originalen und teilentwässerten Schlämme.....	85
Abb. 20:	Salinitätsanteile in den Trockenrückständen der originalen und teilentwässerten Schlämme sowie Feststoffgehalte in den Originalschlämmen	86
Abb. 21:	Säure- bzw. Basekapazitäten und pH-Werte der Originalschlämme	87
Abb. 22:	Säurekapazität $K_{\text{S4,3}}$, Basekapazität $K_{\text{B4,3}}$ und pH-Wert der Schlammwässer	88
Abb. 23:	Kohlenstoffkonzentration in den Schlammwässern	89
Abb. 24:	Konzentration von Calcium, Magnesium und Natrium in den Schlammwässern	90
Abb. 25:	Konzentration von Kalium, Chlorid und Strontium in den Schlammwässern	90
Abb. 26:	Konzentration von Hydrogencarbonat und Sulfat in den Schlammwässern	91
Abb. 27:	Sättigungsindizes der Schlammwässer für Calcit und Gips	92
Abb. 28:	Zusammenhang zwischen dem Trockenrückstand und dem Salinitätsanteil an der spezifischen Stoffkonzentration im Trockenrückstand am Beispiel eines carbonathaltigen Eisenhydroxidschlammes (Probe C) und des Schwertmannitschlammes (Probe G1)	94
Abb. 29:	Nomogramm zum Salinitätsanteil am Trockenrückstand	95

Abb. 30:	Zusammensetzung des Feststoffanteils der untersuchten Schlämme	96
Abb. 31:	Gegenüberstellung der Masseanteile von anorganischem Kohlenstoff und Calcium im Feststoff der Schlämme	97
Abb. 32:	Abhängigkeit der Feststoffdichte vom Trockenrückstand und der Schlamm- dichte bei Trockenrückständen bis 40 Ma.-%	99
Abb. 33:	REM-Aufnahme von Weißfeinkalk (Streupräparat der Probe AK) im BSE- Modus	102
Abb. 34:	REM-Aufnahme von Weißkalkhydrat (Anschliff der Probe CK, Ausschnitt 6) im BSE-Modus	102
Abb. 35:	Unterschiedliche Agglomerationsgrade der Eisenhydroxidpartikel in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt (Durchlichtaufnahmen des Schlammes der GWRA Rainitza, Probe C)	107
Abb. 36:	Röntgendiagramm des EHS aus der GWRA Pößnitz	108
Abb. 37:	Phasenzusammensetzung der Trockenrückstände teilentwässerter Schlämme nach den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie	108
Abb. 38:	REM-Aufnahme (Streupräparat, SE-Modus) der getrockneten Probe A-4 des Eisenhydroxidschlammes der GWRA Pößnitz	109
Abb. 39:	REM-Aufnahme Probe A-5	112
Abb. 40:	REM-Aufnahme Probe B-10	112
Abb. 41:	REM-Aufnahme Probe C-7	112
Abb. 42:	REM-Aufnahme Probe A-9	112
Abb. 43:	REM-Aufnahme Probe B-12	112
Abb. 44:	REM-Aufnahme Probe A-14	112
Abb. 45:	REM-Aufnahme Probe B-8	113
Abb. 46:	REM-Aufnahme Probe C-4	113
Abb. 47:	REM-Aufnahme Probe B-4	113
Abb. 48:	REM-Aufnahme Probe C-9	113
Abb. 49:	REM-Aufnahme Probe B-13	113
Abb. 50:	REM-Aufnahme Probe C-11	113
Abb. 51:	REM-Aufnahme Probe C-6	114
Abb. 52:	REM-Aufnahme Probe C-8	114
Abb. 53:	Stoffmengenverhältnisse von Eisen zu weiteren Hauptelementen - Ergeb- nisse des REM/EDX-Scanning an getrockneten Filterkuchen der Proben aus den GWRA Pößnitz (Probe A), Lichterfeld (Probe B) und Rainitza (Probe C).....	115
Abb. 54:	Stoffmengenanteile von Fe und Ca nach dem EDX-Scanning	116
Abb. 55:	Stoffmengenanteile von Fe und Si nach dem EDX-Scanning	116
Abb. 56:	Stoffmengenanteile von Fe und Al nach dem EDX-Scanning	116
Abb. 57:	Stoffmengenanteil von Fe und das Stoffmengenverhältnis von Fe zur Summe aus Si Al, Mg, Mn, S nach dem EDX-Scanning.....	116
Abb. 58:	TEM-Aufnahme der eisenhaltigen Grundmasse des Schlammes aus der GWRA Pößnitz	117
Abb. 59:	Beugungsbild der Probe A	117
Abb. 60:	Stoffmengenanteile der Hauptelemente (ohne Kohlenstoff und Wasserstoff) nach den halbquantitativen TEM/EDX-Messungen an der Probe A	118
Abb. 61:	Stoffmengenverhältnis von Eisen zu weiteren Elementen nach den Ergeb- nissen der halbquantitativen TEM/EDX-Messungen am Trockenrückstand des Filterkuchens der Probe A	119
Abb. 62:	Ausgewählte EDX-Spektren der Probe A	119
Abb. 63:	Thermogravimetriekurven eines bei 25 °C vorgetrockneten Eisenhydroxid- schlammes	120

Abb. 64:	Zusammensetzung von Frisch- und Altschlämmen der GWRA Schwarze Pumpe	123
Abb. 65:	Entwicklung des pH-Wertes im Tagebausee Spreetal-NO	124
Abb. 66:	Lichtmikroskopische Aufnahmen getrockneter Schlammproben aus dem Tagebausee Spreetal-NO (Bildbreite jeweils 4 mm).....	125
Abb. 67:	EDX-Mapping (links: S, Ca, Fe; rechts: Al, Si, Fe) der Probe H2 (Ausschnitt a)	125
Abb. 68:	REM-Aufnahme der Probe H4 (Ausschnitt d) im BSE-Modus	126
Abb. 69:	Änderung des feststoffgebundenen Anteils von Haupt- und Nebenelementen im Originalschlamm der GWRA Pößnitz bei Verringerung des pH-Wertes	128
Abb. 70:	Änderung des feststoffgebundenen Anteils von Haupt- und Nebenelementen im Originalschlamm der GWRA Rainitz bei Verringerung des pH-Wertes	128
Abb. 71:	Stoffmengenverhältnisse von Eisen zu weiteren Schlamminhaltsstoffen im Feststoff der Probe A (links) und Probe C (rechts) bei abnehmendem pH-Wert	130
Abb. 72:	Titrationenkurven der Eisenhydroxidschlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz	134
Abb. 73:	Säureverbrauch und Pufferintensität bei der kontinuierlichen Titration und den pH-stat-Versuchen der Originalschlämme A, B, C	135
Abb. 74:	Titrationenkurve des frischen Carbonatschlammes aus der GWRA Jänschwalde	136
Abb. 75:	Einfluss der Titrationengeschwindigkeit bzw. Reaktionszeit auf den Säureverbrauch bei der Probe A.....	136
Abb. 76:	Veränderung der Säurepufferung bei saurer Titration	137
Abb. 77:	Differenz des Säureverbrauchs zwischen pH-stat Versuch, langsamer (IT) und schneller (sT) Titration der Probe A	138
Abb. 78:	Komponenten des Säureverbrauchs der Originalschlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz bis pH = 4 bzw. pH = 3.....	139
Abb. 79:	Berechnete Eisenkonzentration im Schlammwasser der Probe A bei Annahme von $\log K = 3,5$ für $\text{Fe Si}_x \text{Al}_y \text{Mn}_z (\text{OH})_{(3+4x+3y+2z)}$	142
Abb. 80:	Abhängigkeit der Bindung von Kieselsäure an $\alpha\text{-FeOOH}$ vom pH-Wert und berechnete Speziesverteilung an der Oberfläche (aus SIGG 1979)	142
Abb. 81:	Titrationenkurven von $\alpha\text{-FeOOH}$ ohne und im Beisein von Kieselsäure bei einer Ionenstärke von 0,1 mol/l NaClO_4	143
Abb. 82:	Modellierung (ausgezogene Linien) der Bindung von Kieselsäure an $\alpha\text{-FeOOH}$ in Abhängigkeit vom pH und der totalen Kieselsäurekonzentration....	143
Abb. 83:	Gemessene und berechnete Siliciumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe.....	144
Abb. 84:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Kieselsäure in der Probe A	145
Abb. 85:	Berechnete Bindungsformen von Silicium in Probe A nach der Modellanpassung	145
Abb. 86:	Gemessene und berechnete Aluminiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe	146
Abb. 87:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Aluminium in Probe A.....	147
Abb. 88:	Berechnete Bindungsformen von Aluminium in Probe A nach der Modellanpassung	147
Abb. 89:	Gemessene und berechnete Nickelkonzentration des Schlammwassers der Probe A.....	149

Abb. 90:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Nickel in der Probe A.....	150
Abb. 91:	Gemessene und berechnete Arsenkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe.....	151
Abb. 92:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Arsen in der Probe A.....	151
Abb. 93:	Gemessene und berechnete S(6)-Konzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe.....	152
Abb. 94:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Sulfat in der Probe A.....	152
Abb. 95:	Gemessene und berechnete Mangankonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe	153
Abb. 96:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Mangan in der Probe A.....	153
Abb. 97:	Gemessene und berechnete Magnesiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe	154
Abb. 98:	Gemessene und berechnete Strontiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe	155
Abb. 99:	Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Strontium in Probe A.....	155
Abb. 100:	Ergebnisse der Modellrechnungen für den Schlamm aus der GWRA Pößnitz (Probe A) auf der Grundlage der Standardversion (Oberflächenspezies, Komplexstabilitätskonstanten und Löslichkeitskonstanten) von PHREEQC	156
Abb. 101:	Ergebnisse der Modellrechnungen für den Schlamm aus der GWRA Pößnitz (Probe A) nach der Modellanpassung	156
Abb. 102:	Berechnete feststoffgebundene Anteile von Schlamminhaltsstoffen der Probe A nach der Modellanpassung in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	157
Abb. 103:	Verhältnis der modellierten zu den analytisch ermittelten Stoffmengen für den Originalschlamm der Probe A nach der Modellanpassung.....	158
Abb. 104:	Schematische Darstellung der Agglomerationsgrade von Ferrihydrit/Goethit	163
Abb. 105:	Reduziertes Festphasenmodell der untersuchten Schlämme	177
Abb. 106:	"Kleiner Eisenkreislauf" eines organikhaltigen Eisenhydroxidschlammes bei diffusivem Kontakt mit Wasser eines sauren Tagebausees	179
Abb. 107:	Untersuchungsschema der pH-stat-Versuche	185
Abb. 108:	Untersuchungsschema für Schlämme aus GWRA.....	186
Abb. 109:	Bedeutung der Bezugsgröße für quantitative Angaben des Säureverbrauchs....	187
Abb. 110:	Typische Titrationskurven von Schlämmen aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviers	188
Abb. 111:	Methodik der Schlammuntersuchung	192

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Einfluss der Partikelgröße auf die gravitative Setzung in Wasser.....	20
Tab. 2:	Gliederung der Schlämme aus Lausitzer GWRA.....	52
Tab. 3:	Gliederung der Sedimente von Tagebauseen nach Herkunft und stofflichen Eigenschaften	54
Tab. 4:	Orientierungswerte für die Masseanteile der Hauptelemente im Schaumkalk, Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat (Angaben in Ma.-%)	63
Tab. 5:	Berechnung des Masseanteils von organischem Kohlenstoff der FHM am Feststoff der Schlämme	100
Tab. 6:	Masseverhältnisse ausgewählter Elemente in den Flockungsmitteln und im Schaumkalk	101
Tab. 7:	Zusammensetzung der Flockungsmittel (Angaben in Ma.-%)	103
Tab. 8:	Ermittlung der aus den Flockungsmitteln resultierenden Masseanteile im Feststoff der Schlämme aus den GWRA Pößnitz und Rainitza	105
Tab. 9:	Ermittlung des Calciumcarbonatanteils im Feststoff der Schlämme	106
Tab. 10:	Genesemodell für Frisch- und Altschlämme aus GWRA der Lausitz.....	167
Tab. 11:	Klassifikation der Schlämme aus Lausitzer GWRA	189
Tab. 12:	Untersuchungsprogramme für Schlämme aus GWRA	191

Abkürzungsverzeichnis

AEW	alkalisches Eisenhydroxidwasser
ALD	Anoxic Limestone Drain
AMD	Acid Mine Drainage
AS	Altschlamm
BG	Bestimmungsgrenze
BSE	Rückstreuelektronen
BTU	Brandenburgische Technische Universität
CH	Calciumhydroxid
CSH	Calciumsilicathydrat
C ₂ (A,F)	Calciumaluminatferrit
C ₂ S	Dicalciumsilicat
C ₃ A	Tricalciumaluminat
DC	Dissolved Carbon
DEV	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
DOC	Dissolved Organic Carbon
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse
EHS	Eisenhydroxidschlamm
EN	Europäische Norm
FHM	Flockunghilfsmittel
FM	Flockungsmittel
FMPA	Forschungs- und Materialprüfanstalt
FS	Frischschlamm
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
GFK	Glasfaser verstärkter Kunststoff
GWRA	Grubenwasserreinigungsanlage
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IBF	Ionenbilanzfehler
ICP-OES	induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
IPTS	Internationale Praktische Temperaturskala
IR	Infrarot-Spektroskopie
ISO	Internationale Organisation für Normung
ITS	Internationale Temperaturskala
IWB	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden
k. A.	keine Angaben
KMF	KMF Laborchemie Handels-GmbH
KW	Kraftwerk
LAG	Lausitzer Analytik GmbH
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH
LAUBAG	Lausitzer Braunkohle AG

IT	langsame Titration
NAMD	Neutral/Alkaline Mine Drainage
n. b.	nicht bestimmt
NG	Nachweisgrenze
NN	Normalnull (Amsterdamer Pegel)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetische Resonanz)
OK	Oberflächenkomplex
OKM	Oberflächenkomplexierungsmodell
OP	Oberflächenplatz
PZC	point of zero charge
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SE	Sekundärelektronen
si	Internationales Einheitensystem
SI	Sättigungsindex
SM/M	Schwermetalle/Metalloide
sS	synthetischer Schlamm
sT	schnelle Titration
TC	Total Carbon
TG	Thermogravimetrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
VE	Vattenfall Europe AG
VEAG	Vereinigte Energiewerke AG
WBA	Wasserbehandlungsanlage
WTW	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co.KG
XRD	Röntgendiffraktometrie

Physikalische und chemische Größen, Symbole, Einheiten, Dimensionen und Konstanten

Symbole der physikalischen und chemischen Größen und Konstanten wurden in Anlehnung an RAUSCHER et al. (2002) und ARNDT (1980) verwendet. Zu ihrer eindeutigen und vergleichbaren Quantifizierung wurde auf das Internationale Einheitensystem (si) zurückgegriffen. Im Text werden Einheiten durch eckige Klammern als solche gekennzeichnet, sofern nicht direkt auf sie Bezug genommen wird.

Neben den si-Einheiten fanden allgemein gültige und zulässige si-fremde Einheiten wie Tonne, Liter und verschiedene Zeiteinheiten Eingang. Ungültige si-Einheiten (z. B. bar) wurden bei Bezug auf ältere oder angelsächsische Literatur verwendet.

Verhältnisgrößen (Quotienten aus zwei gleichartigen Größen) werden zur Veranschaulichung als Bruch [Einheit/Einheit] dargestellt oder als [%], [1], [ppm] angegeben. Abweichend vom Internationalen Einheitensystem werden für Stoffmengenanteile auch Atomprozent [Atom-%] und für Masseanteile Masseprozent [Ma.-%] verwendet.

Dezimale Vielfache und Teile der Einheiten werden durch entsprechende si-Vorsätze gebildet. Für Luftdruckangaben ist die inkohärente Einheit hPa zulässig. Bei Konzentrationsgrößen chemischer Kennwerte wurde der Masseinheit Gramm und der allgemein gültigen si-fremden Einheit Liter sowie deren dezimalen Teilen oder Vielfachen der Vorzug gegeben.

Symbole und Einheiten chemischer und physikalischer Größen

Symbol	Einheit	Größe
A	m^2	Fläche
a_{H}^+	mol/m^3	Wasserstoffionenaktivität
c	F/m^2	elektrische Kapazität der Doppelschicht
$C_{\text{Ä}}$	mol/m^3	Äquivalentkonzentration
C_{m}	kg/m^3	Massekonzentration
C_{n}	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration
C_{V}	m^3/m^3	Volumenkonzentration
d	$(\text{kg}/\text{m}^3)/(\text{kg}/\text{m}^3)$	relative Dichte
F	N	Kraft
FG	kg/kg	Feststoffgehalt
GR	kg/kg	Glührückstand
I	mol/m^3	Ionenstärke
I_{SV}	m^3/m^3	Schlammindex
k		Gleichgewichtskonstante, Komplexstabilitätskonstante in PHREEQC-Datensätzen
K		Gleichgewichtskonstante, Komplexstabilitätskonstante
K_{a}		Säurekonstante des Eisenhydroxids
K_{W}	mol^2/l^2	Ionenprodukt des Wassers
l	m	Länge
m	kg	Masse
$m_{\text{Ä}}$	kg/mol	Äquivalentmasse
m_{m}	kg/kg	Masseanteil

M	kg/mol	molare Masse
n	mol	Stoffmenge
$n_{\text{Ä}}$	mol	Äquivalentstoffmenge
n_m	mol/kg	Molalität
n_n	mol/mol	Stoffmengenanteil, Molenbruch
n_V	mol/mol	Stoffmengenverhältnis
p	Pa	Druck
pH	1	pH-Wert
PI	mol/m ³	Pufferintensität
q	C/m ²	Oberflächenladungsdichte
Q	m ³ /s	Volumenstrom
s	m ² /kg	spezifische Oberfläche
SAL	kg/kg	Salinität
SAL _V	kg/m ³	Salinität, volumenbezogen
SI	1	Sättigungsindex
SP	1	Säurepufferung
T	K	Temperatur
t	°C	Celsius-Temperatur
TR	kg/kg	Trockenrückstand
U	V	elektrische Spannung
V	m ³	Volumen
V_{mol}	m ³ /mol	molares Volumen
V_V	m ³ /m ³	Volumenanteil
$V^{\#}_{\text{mol}}$	m ³ /mol	scheinbares molares Volumen
W	J	Energie, Arbeit, Wärmemenge
WG	kg/kg	Wassergehalt
Z	1	Ordnungszahl
z	mol/mol	Wertigkeit
α	K ⁻¹	thermischer Längenausdehnungskoeffizient
β	kg/kg	spezifischer Ausdehnungskoeffizient
β_2		Stabilitätskonstante für zweizählige Oberflächenkomplexe
β_{SAL}	kg/kg	Salinitätskoeffizient
γ	K ⁻¹	thermischer Raumausdehnungskoeffizient
Δ		Differenz
ε	S/m	elektrische Leitfähigkeit
κ	Pa ⁻¹	Kompressibilitätskoeffizient
v	m ³ /kg	spezifisches Volumen
ξ	V	Zeta-Potential
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	m ³ /m ³	dem Feststoffvolumen zugehöriges Wasservolumen
υ	m ³ /m ³	relatives Feststoffvolumen
χ	m ³ /m ³	relatives Wasservolumen
ψ	V	Oberflächenpotential
[]	mol/l	Aktivität
{ }	mol/l	Konzentration

Indizes

a	amorph
aq	aquatisch
eff	effektiv
F	Feststoff
Fe	Feststoff "eisenhaltige Flocken"
g	gasförmig
GAS	Gas
h	hydrostatisch
HCl	Salzsäure
i	Salz-Komponente; Salz
j	Gas-Komponente; Gas
k	Feststoff-Komponente; Feststoff
Luft	trockene Luft mittlerer Zusammensetzung an der Erdoberfläche
max	Maximum
mess	Messwert
min	Minimum
oS	originaler Schlamm
p	konstanter Druck
pur	deionisiertes (reines, gashaltiges) Wasser
s	fest
S	Schlamm
SAL	Salinität
SALZ	Salz
T	konstante Temperatur
TR	Trockensubstanz
tS	teilentwässerter Schlamm
W	Schlammwasser, wässrige Lösung
0	reines, gasfreies Wasser unter Normaldruck ($p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$ und $p_h = 0$)
68	Celsius-Temperatur entsprechend IPTS-68
90	Celsius-Temperatur entsprechend ITS-90
→	bezogen auf

Konstanten

Größe	Zeichen	Zahlenwert	si-Einheit
Fallbeschleunigung	g	9,80665	m/s^2
Gaskonstante	R	8,31441	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$
Faraday-Konstante	F	$9,648456 \cdot 10^4$	C/mol
Normalluftdruck	p_0	$1,01325 \cdot 10^5$	Pa
Nullpunkt der Celsius-Skala	t_0	$2,7315 \cdot 10^2$	K

1 Eisenhaltige Schlämme im Braunkohlebergbau

Die Bildung **saurer Bergbauwässer** (Acid Mine Drainage) ist ein weltweites Phänomen. Primäre Ursache ist die Verwitterung der Eisendisulfide (FeS_2) Pyrit und Markasit. Diese Minerale sind im Deckgebirge des 2. Lausitzer Flözhorizontes enthalten. Ihre Umwandlung beginnt mit der Belüftung des gewachsenen Gebirges während der Grundwasserabsenkung und setzt sich im Tagebaubetrieb infolge kurzzeitiger intensiver Belüftung bei der Aufnahme der sulfidhaltigen Sedimente durch Bagger, bei ihrem Transport und der Verkipfung fort. Die Verwitterung der Eisendisulfide induziert eine Vielzahl von Sekundärreaktionen, die für die Säure-Base-Bilanz und die chemische Zusammensetzung der bergbaulich beeinflussten Grund- und *Oberflächenwässer* (kursiv dargestellt werden Fachbegriffe aus der Bergbautechnik, Geologie, Hydrologie und Limnologie, für die in der Anl. 1 Erklärungen gegeben werden) von Bedeutung sind.

Das in den sulfatreichen Wässern gelöste Eisen liegt in Abhängigkeit von den Milieubedingungen in zwei- und/oder dreiwertiger Form vor. Es kann in unterschiedlichen Reaktionsräumen als Bestandteil eisenhaltiger Schlämme und Mineralneubildungen ausfallen. Die vielfältigen Bildungsbedingungen spiegeln sich in den spezifischen chemischen und mineralogischen Eigenschaften der Ausfällungen wider. Daraus leitet sich eine übergreifende **Systematik** ab (Abb. 1), bei der die Schlämme nach den Bildungsräumen unterschieden werden:

- natürliche und künstliche Grundwasseraustritte,
- *Vorflut*,
- Tagebauseen,
- Grubenwasserreinigungsanlagen,
- Rohrleitungen, Ableitungsgräben und sonstige technische Anlagen.

Ausgangspunkt dieser Systematik sind die bergbaulich beeinflussten **Grundwasserkörper** und die Wasserströme zu den unterschiedlichen Reaktionsräumen.

Die **Exfiltration** eisenhaltigen bergbaubürtigen Grundwassers findet v. a. in den Tagebauen und Kippen statt. Nach der Auskohlung und Einstellung der *Wasserhaltung* entwickeln sich in den verbleibenden Restlöchern Tagebauseen. Beim Grundwasserwiederanstieg im Gebiet des *Absenkungstrichters* können darüber hinaus Quellen wieder anspringen und sich Vernässungsflächen herausbilden. Unter *effluenten* Verhältnissen sind Schlamm- ausfällungen beim Austritt bergbaulich beeinflussten Grundwassers in Fließ- und Standgewässer möglich. Die Exfiltration kann als passiver Prozess verstanden werden, der meist ohne unmittelbare Einflussnahme des Menschen am konkreten Standort stattfindet. Damit sind oft negative Folgeerscheinungen (Versauerung, Eisenausfällung) verbunden, die nur mit hohem technischen Aufwand unterbunden werden können.

Im Vergleich dazu ist die aktive **Hebung** von Grund- und *Grubenwasser* i. d. R. mit einer Wasserbehandlung gekoppelt. Die Direkteinleitung unbehandelten Wassers in Oberflächengewässer spielt eine untergeordnete Rolle. Sie wird zur Sicherung der Mindestabflüsse in der Vorflut praktiziert.

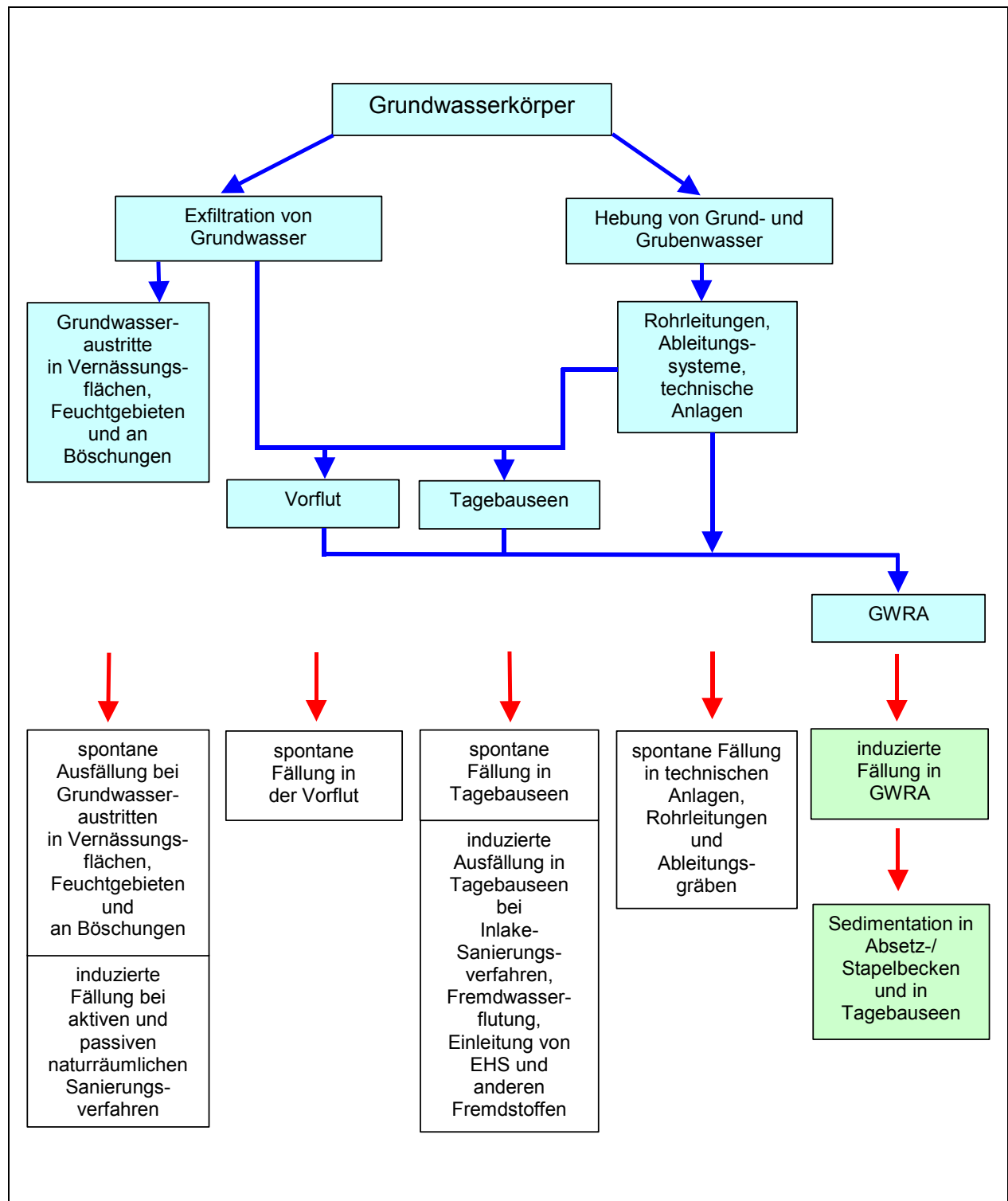
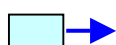


Abb. 1: Bildung von eisenhaltigen Schlämmen im Braunkohlebergbau des Lausitzer Reviers

Erläuterungen:



für die Bildung von eisenhaltigen Schlämmen relevante Wasserströme



Bildung bzw. Sedimentation von eisenhaltigen Schlämmen (grün hinterlegt: im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Schlämme)

Die Direkteinleitung nicht behandelten Grund- und Grubenwassers in Tagebauseen erfolgt v. a. aus geotechnischen Gesichtspunkten. Die Anhebung des Wasserspiegels erhöht die Standsicherheit der Böschungen und trägt zur beschleunigten Restlochfüllung bei. Beispiele sind der Klinger See sowie die Tagebauseen Burghammer und Spreetal-NO, in die zeitweilig *Randriegelwasser* eingeleitet wurde.

Aus stofflichen (chemischen und mineralogischen) Gesichtspunkten bietet sich eine Unterteilung der Schlämme bzw. Sedimente in spontane und durch technische Maßnahmen induzierte Bildungen an.

Die **spontane Bildung von Eisenschlämmen** erfolgt bei Veränderung der Milieuverhältnisse (pH-Wert, Redoxstatus, Ionenkomposition, Ionenstärke etc.). Derartige Prozesse finden in Tagebauseen, Fließgewässern, technischen Anlagen, beim Grundwasseraustritt an der Erdoberfläche statt. Als Grenzfall werden hierunter auch Ausblühungen eisenhaltiger Minerale bei hoher Verdunstung und Austrocknung der Lockergesteine verstanden. Die durch UHLMANN & ARNOLD (2003) beschriebenen Schwertmannit-Inkrustierungen im Zuleitersystem für die Grubenwässer vom Tagebau Nochten zur GWRA Schwarze Pumpe sind ein Beispiel für die spontane Bildung in Rohrleitungen und Ableitungssystemen.

Unter **induzierter Bildung von Eisenschlämmen** wird die gezielte Enteisenung verstanden, auch als Begleitprozess der Neutralisation von Bergbauwässern. Der "induzierten Fällung in GWRA" sind die dort gebildeten Frischschlämme zuzuordnen. Davon unterschieden werden die Altschlämme in den Stapelbecken und die in Tagebauseen eingeleiteten und dort sedimentierten Eisenhydroxidschlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen. Zur letzten Gruppe gehört die EHS-Einleitung in den Tagebausee Spreetal-NO. Die Schlämme der GWRA reagieren bei Einleitung in Tagebauseen mit dem Seewasser, sedimentieren und unterliegen chemischen und mineralogischen Veränderungen ("Schlammalterung").

Die geologischen Verhältnisse in der Lausitz haben eisen- und sulfatreiche, zur Versauerung neigende Grubenwässer im Braunkohlebergbau zur Folge. Diese werden vor einer weiteren Nutzung oder Ableitung in die Vorflut in **Grubenwasserreinigungsanlagen** (GWRA) behandelt.

Die Wasserbeschaffenheit der Tagebauseen spiegelt die spezifischen hydrogeochemischen Verhältnisse wider. Die Wasserkörper sind meist stark sauer und weisen hohe Eisen-, Aluminium- und Sulfatkonzentrationen auf. Da viele dieser Seen bei Erreichen des Zielwasserstandes einen Abfluss in die Vorflut generieren bzw. Güteansprüche bezüglich definierter Nutzungsziele erfüllen müssen, ist eine gezielte Einflussnahme auf die Entwicklung der Wasserbeschaffenheit erforderlich. Nicht in jedem Fall können durch *Flutung* mit Wasser aus Fließgewässern, ggf. in Kombination mit alkalischer Konditionierung, bereits in der Flutungsphase circumneutrale pH-Werte erreicht werden. Deshalb werden **Wasserbehandlungsanlagen** (WBA) geplant (z. B. WBA Sedlitz), in denen der pH-Wert des in die Vorflut abfließenden oder in andere Tagebauseen übergeleiteten Wassers angehoben und das gelöste Eisen ausgefällt wird.

Gegenwärtig wird die Behandlung von Überleitungswasser zwischen Tagebauseen im Sanierungsbergbau unter Nutzung bestehender GWRA praktiziert. Beispiele sind die GWRA Raitz (Behandlung des Überleitungswasser aus dem Sedlitzer See zum Greifenhainer See) und die GWRA Lichterfeld (Konditionierung des Flutungswassers aus dem RL 29 für

den Bergheider See). Unter speziellen Randbedingungen wird eine Behandlung von Fließgewässern, die durch saures, eisenhaltiges Grundwasser belastet sind, durchgeführt (z. B. GWRA Pößnitz, geplante WBA Floßgraben).

Die Vattenfall Europe AG (VE) im aktiven Braunkohlebergbau (UHLMANN et al. 2004) und die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV) im Sanierungsbergbau (LUCKNER et al. 2003) unterhalten im Lausitzer Braunkohlerevier jeweils mehrere dieser Anlagen (Abb. 2). Deren Betrieb ist z. T. noch für Jahrzehnte notwendig. Bei Erfordernis werden deshalb Ertüchtigungsmaßnahmen durchgeführt, Anlagen erweitert oder neu errichtet. Vattenfall Europe hat 2005 die GWRA Tzschelln in Betrieb genommen, mit der die Anlage in Schwarze Pumpe entlastet wird. In der GWRA Tzschelln erfolgt eine separate Behandlung des stark eisenhaltigen Kippengrundwassers aus dem Tagebau Nochten. Die geplante erste Stufe mit einer Schwermannitfällung wurde nicht realisiert.

Der Konditionierungsplan der LMBV (BENTHAUS 2005) sieht neue Wasserbehandlungsanlagen im Bereich der Tagebauseen Kortitzmühle, Burghammer und Sedlitzer See / Ilse-See vor. Die bestehende GWRA Rainitz wurde in den vergangenen Jahren erweitert, wodurch die Kapazität auf $Q_{\max} = 2 \text{ m}^3/\text{s}$ stieg. Damit kann zukünftig Überlaufwasser vom Sedlitzer See zum Ilse-See behandelt werden. In der GWRA Pößnitz wurde 2004 mit einem Großversuch zum Einsatz von Weißkalkhydrat an Stelle des bisher genutzten Weißfeinkalkes begonnen. Für die GWRA Lichterfeld ist eine Sanierung und die Optimierung der Behandlungstechnologie geplant. Die Anlage in Schlabendorf wird auf unbestimmte Zeit weiter betrieben. Am Auslauf der kleinen Restlochkeite im Förderaum Lauchhammer wird der Neubau einer WBA erwogen.

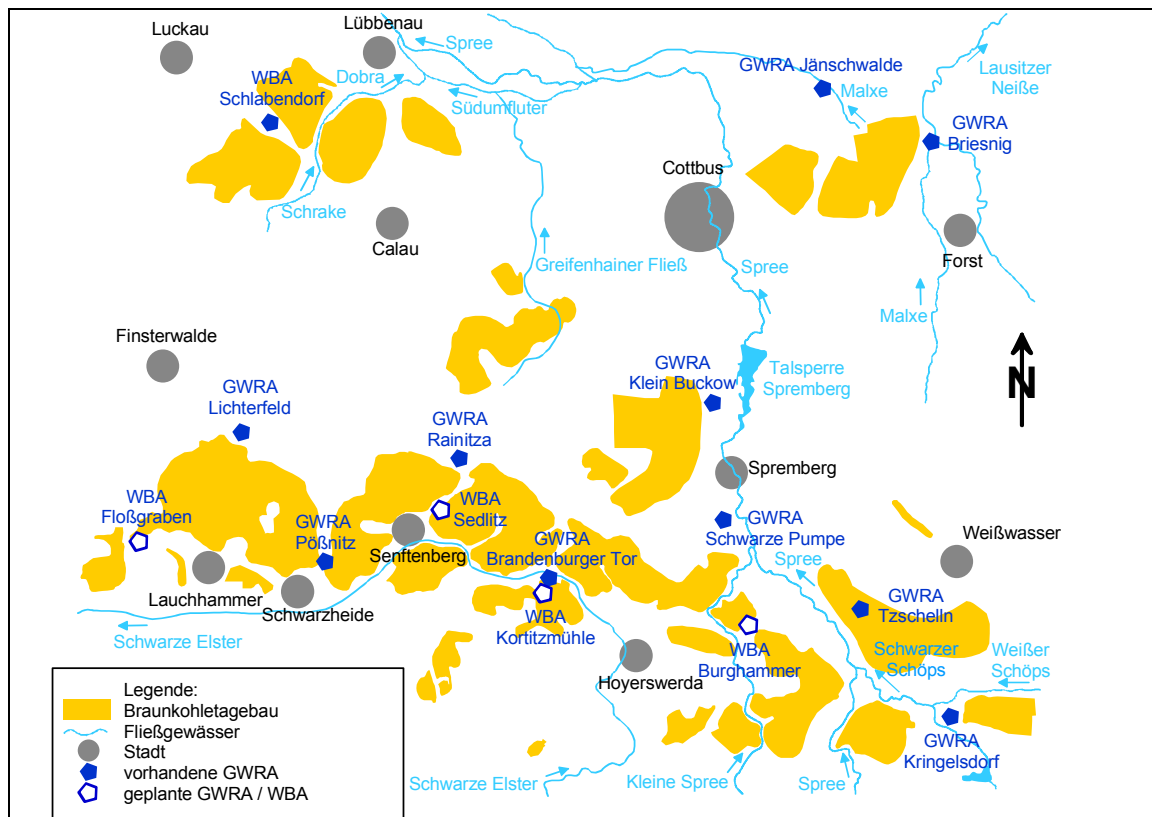


Abb. 2: Revierübersicht mit Darstellung vorhandener und geplanter GWRA und WBA (Stand Ende 2005)

Beim Betrieb der GWRA und WBA fallen große Mengen an eisenhaltigen Schlämmen an. Aufgrund der unterschiedlichen Wasserbeschaffenheit und Prozessführung weisen diese bergbaulichen Reststoffe spezifische physikalische und chemische Eigenschaften auf. Da diese für den Umgang mit den Schlämmen von Bedeutung sind, wurden sechs bestehende und die damals geplante GWRA Tzschelln für entsprechende Untersuchungen ausgewählt.

Die Angaben zu den Rohwässern in den verschiedenen Anlagen (Anl. 2) spiegeln die große Spannweite und regionale Differenzierung der hydrogeochemischen Kennwerte wider. Bei Grubenwasserreinigungsanlagen, in denen das Zulaufwasser aus Bereichen mit unterschiedlichen hydrogeochemischen Eigenschaften stammt, können in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis differierende Eingangswerte auftreten. Das trifft derzeit v. a. auf die GWRA Rainitz, Schwarze Pumpe und Lichterfeld zu.

Die Prozessführung in den Anlagen unterscheidet sich entsprechend der Rohwasserbeschaffenheit (Anl. 3). In der GWRA Briesnig wird ein fast ausschließlich Kohle- und Schluffpartikel führendes Wasser behandelt. Zur Beschleunigung der Sedimentation wird dort lediglich ein Flockungshilfsmittel (FHM) zugegeben. Die GWRA Jänschwalde produziert Kühlwasser für das dortige Kraftwerk, was die Entcarbonisierung eines Teilstromes notwendig macht. Die hohen Gehalte an Eisen(II) im Rohwasser der Anlagen Schwarze Pumpe und Tzschelln erfordern eine Aktivbelüftung. Eine Enteisenung wird in fast allen Anlagen praktiziert, ebenso die Neutralisation des Wassers.

Als **Flockungsmittel** (FM) kommt überwiegend Kalkmilch zum Einsatz, die vor Ort aus Weißkalkhydrat oder aus ungelöschem Branntkalk (Weißfeinkalk) erzeugt wird. In den GWRA Kringelsdorf und Lichterfeld werden die Konditionierungsmittel pulverförmig dem Rohwasser zugegeben. Die in den GWRA der LMBV zum Zeitpunkt der Probenahmen eingesetzten Flockungsmittel sind Produkte der Felswerke GmbH Goslar. Der Rohstoff für die FM stammt aus dem Kalksteinbruch in Rüdersdorf bei Berlin.

Bei der Hydrolyse des gelösten Eisens in den GWRA entstehen überwiegend kolloidale Suspensionen. Die Größe der durch Koagulation gebildeten Partikel liegt im Nano- bis unteren Mikrometerbereich. Mit abnehmender Partikelgröße steigen die Sedimentationszeiten deutlich an (Tab. 1). Da in den Grubenwasserreinigungsanlagen große Volumenströme zu behandeln sind, ist es erforderlich, die Absetzgeschwindigkeit zu erhöhen. Erst dadurch können Verweilzeiten erreicht werden, die zu wirtschaftlich vertretbaren Dimensionen der Behandlungsanlagen führen.

Tab. 1: Einfluss der Partikelgröße auf die gravitative Setzung in Wasser
(aus RUSHTON, WARD & HOLDICH 2000)

Art der Suspension	Partikelgröße [µm]	benötigte Absetzzeit bei 20 °C (für 5 cm bei 2,65 g/cm ³ Feststoffdichte)
grob	1000 - 100	1 s - 13 s
fein	100 - 1	13 s - 20 h
kolloidal	1 - 0,001	20 h - 20 a

In den GWRA der Lausitz wird anionisches Polyacrylamid, d.h. ein wasserlöslicher organischer Polyelektrolyt, als **Flockungshilfsmittel** verwendet. In den fadenförmigen Makromolekülen sind die Amidgruppen ganz oder teilweise durch Carboxylgruppen ersetzt.

Bei der Dissoziation in wässrigen Lösungen bilden die Carboxylgruppen negativ geladene Säurereste. Damit sind diese Makromoleküle in der Lage die suspendierten Partikel zu größeren Flocken zu vernetzen (MÜLLER 1980).

In den GWRA Pößnitz und Rainitz der LMBV wurde zum Zeitpunkt der Probenahme im November 2004 das Flockungshilfsmittel SUPERFLOC A-110 der Fa. Cytek Industries eingesetzt. In den Anlagen von Vattenfall Europe kam KOARET® der Fa. BK Giulini Chemie GmbH zur Anwendung. Die GWRA Lichterfeld und Kringelsdorf wurden ohne Flockungshilfsmittel betrieben.

Der **Schlammanfall** in der GWRA hängt von der unterschiedlichen Rohwasserbeschaffenheit, den Volumenströmen sowie der Behandlungstechnologie ab (Anl. 3). Im aktiven Braunkohlebergbau und Sanierungsbergbau der Nieder- und nördlichen Oberlausitz sind derzeit insgesamt rund 13 Mio. m³ eisenhaltiger Schlamm pro Jahr zu verbringen oder einer Verwertung zuzuführen, davon aus GWRA der Vattenfall Europe AG etwa 9 Mio. m³ und aus den GWRA der LMBV rund 4 Mio. m³.

Die bei der *Wasseraufbereitung* im aktiven und Sanierungsbergbau anfallenden enormen Schlammengen wurden bisher überwiegend als **Reststoff** bewertet und unter Bergaufsicht entsprechend entsorgt. Wichtigster **Entsorgungsweg** in der Lausitz ist die Einleitung der anfallenden eisenreichen Schlämme in Tagebauseen. Gegenwärtig werden dazu die Tagebauseen Spreetal-NO (GWRA Schwarze Pumpe), Kortitzmühle (GWRA Brandenburger Tor), Wildschweinteach (GWRA Pößnitz), Heidensee (GWRA Lichterfeld) und Sedlitzer See (GWRA Rainitz) genutzt. Das Verspülen in Stapelbecken wird derzeit nur in den Anlagen Kringelsdorf und Jänschwalde praktiziert. Der Schlamm der neu errichteten GWRA Tzschelln wird in die Aufschlussfigur des Tagebaues Nochten eingespült.

Mit dieser Praxis ist eine Reihe von Problemen verbunden. Das sind v. a. die Begrenztheit der Stapelräume, die Standsicherheit der Schlammkörper in den Stapelbecken, ästhetische Beeinträchtigungen von Oberflächengewässern und die Reduzierung ihrer Freiwasservolumina. Daraus ergibt sich die Frage nach alternativen Behandlungstechnologien und Entsorgungswegen.

Die Schlämme weisen chemische Eigenschaften auf, die einen Einsatz als Rohstoff und im Umweltbereich gestatten. **Nutzungsmöglichkeiten** wurden in UHLMANN (2002) und UHLMANN et al. (2004) diskutiert. Als erfolgversprechende Ansätze wurden angesehen:

- der Einsatz kalkarmer neutraler Eisenhydroxidschlämme als Eisenoxidrot-Pigment in Baustoffen (Ziegeln),
- die Nutzung kalkreicher neutraler Eisenhydroxidschlämme als Adsorptionsmittel für gasförmige und gelöste Schadstoffe im anlagenbezogenen Umweltschutz.

Der Rohstoffbedarf derartiger Nutzungen liegt weit unter den kontinuierlich anfallenden EHS-Mengen und würde den Bergbaubetreibenden keine spürbare Entlastung bringen. In dieser Hinsicht ist die Anwendung in der Sanierung erfolgversprechender. Unterschiedlich carbonathaltige Schlämme können in der Bodenmelioration, zur Gewässerneutralisation, Säurekompensation in Braunkohleabraumkippen und zur Nährstoffelimination in Binnengewässern in größeren Mengen eingesetzt werden. Beispiele dafür sind der Beitrag der EHS-Einleitung zur Neutralisation des Tagebausees Spreetal-NO und die Sanierung des

Rummelsburger Sees mit EHS aus der GWRA Schwarze Pumpe (SENSTADT 2001 und WOLTER, RIPL & GERLACH 2001).

Einer umfassenden Nutzung der anfallenden Schlämme als **Wertstoff** stehen folgende Aspekte entgegen:

- permanenter Schlammanfall und hohe Volumenströme sowie
- hoher Wassergehalt bei gleichzeitig schlechter Entwässerbarkeit.

Der Transport über größere Entfernungen ist aufwendig. Die Eindickung oder Trocknung wäre mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

2 Zielstellung

Die Nutzung der anfallenden Schlämme als Wertstoff setzt eine stoffliche **Deklaration** voraus. Die Schlämme sind hinsichtlich ihrer chemischen und mineralogischen Eigenschaften sowie ihres Umweltverhaltens zu beschreiben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, entsprechende **methodische Lösungen** für den Einsatz in der Praxis der bergbaulichen Wasserwirtschaft zu entwickeln. Am Beispiel von Schlämmen aus GWRA der Vattenfall Europe AG und der LMBV mbH wird das Untersuchungskonzept erarbeitet und demonstriert. Gleichzeitig erfolgt eine umfassende chemische und mineralogische Charakterisierung der Schlämme. Diese soll in eine Klassifikation der Schlämme aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviere münden.

Im Sinne der Praxistauglichkeit stellt die Untersuchungsmethodik auf chemische und physikalische Verfahren ab, die im Routinebetrieb von Umweltlabors realisiert werden. Für die Phasenanalytik sind Speziallabors erforderlich. Viele Labors in den Hochschulen bieten entsprechende Untersuchungen an, womit die allgemeine Zugänglichkeit gewährleistet ist.

Ausgangspunkt der Arbeit waren Untersuchungen für die Vattenfall Europe AG und die LMBV mbH aus den letzten fünf Jahren (UHLMANN 2002; GRÖSCHKE & UHLMANN 2003; UHLMANN, BÜTTCHER & HÖHNDORF 2002; UHLMANN & GRÖSCHKE 2002, 2003, 2004, 2005). In enger Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden, wurde durch den Autor in einem iterativen Prozess der Kenntnisstand zu den Schlämmen aus Lausitzer GWRA erheblich erweitert. Nicht befriedigen konnten die in den zitierten unveröffentlichten Studien dargestellten **mineralogischen Modellvorstellungen**, das Wissen zu den **Bindungsformen** vieler Schlamminhaltstoffe, die **Modellierung** des Verhaltens der Schlämme unter Säurestress mit dem Programm PHREEQC (PARKHURST & APELLO 1999) sowie die Implementierung der Ergebnisse **internationaler Studien** zu dieser Thematik.

Im Folgenden werden die Ziele der vorliegenden Dissertation für die drei Module des Schlamm-Modells explizit dargestellt.

Physikalisches Schlamm-Modell

Die in den Grubenwasserreinigungsanlagen anfallenden Schlämme stellen ein Mehrphasensystem aus Wasser, gelösten Gasen und Salzen sowie suspendierten Feststoffen dar. Sie zeichnen sich durch geringe Feststoffgehalte bei gleichzeitig hoher Mineralisation des Schlammwassers aus. Der Feststoffanteil wird von mehreren Phasen gebildet. Deren geringe Partikelgröße und aktive Oberflächen bedingen ein hohes Bindungsvermögen für Schlammwasser. Eine Abtrennung der Feststoffe und Separierung einzelner Phasen für Analysen ist nur eingeschränkt möglich. Beim Trocknungsprozess entstehen Artefakte, die eine Interpretation der gemessenen Daten erschweren.

Mit der expliziten Berücksichtigung aller Komponenten des Mehrphasensystems werden Grundlagen für die chemische Charakterisierung der Feststoffe sowie für Untersuchungen zur Schlammalterung und Schlammsetzung geschaffen. Inhaltliche Schwerpunkte sind:

- **Entwicklung eines physikalischen Schlamm-Modells**

Physikalische Kennwerte der Schlammkomponenten und chemische Analysen des Schlammwassers und Trockenrückstandes sollen mit Hilfe eines Gleichungssystems zusammengeführt werden. Ziel ist die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Feststoffanteils und der Feststoffdichte, die Berechnung des Feststoffgehaltes und der chemischen Zusammensetzung von Schlämmen beliebiger Konsistenz und damit die Vergleichbarkeit von Schlammchargen.

- **Bestimmung der Feststoffdichte**

Die Dichte ist ein Kriterium zur Identifikation von Festphasen. Dichteänderungen in den Stapelräumen lassen Rückschlüsse auf die Schlammalterung zu. Vor diesem Hintergrund sind Möglichkeiten einer indirekten Bestimmung der Feststoffdichte zu untersuchen.

- **Bestimmung der Schlamm- und Schlammwasserdichte**

Die Dichten des Originalschlammes und des Schlammwassers sind grundlegende Kennwerte für das physikalische Schlamm-Modell. Der Genauigkeit ihrer analytischen Bestimmung und den relevanten Einflussfaktoren auf diese Größen kommt eine große Bedeutung zu.

- **Salinität des Schlammwassers**

Der Salzgehalt des Schlammwassers beeinflusst die Schlammichte und die chemisch-mineralogische Zusammensetzung getrockneter Schlammproben. Die Salinität spielt bei der Schlammuntersuchung eine zentrale Rolle. Möglichkeiten ihrer Quantifizierung sind aufzuzeigen.

- **Chemische Kennzeichnung der Schlämme aus GWRA**

Das Modell soll zur chemisch-physikalischen Charakterisierung von Schlämmen aus Lausitzer GWRA genutzt werden. Gleichzeitig wird die Anwendung des Formelapparates beispielhaft demonstriert.

- **Methodik der chemisch-physikalischen Untersuchungen**

Methodische Aspekte der Schlammuntersuchung im Hinblick auf das physikalische Schlamm-Modell sind darzustellen.

Mineralogisches Schlamm-Modell

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der eisenhaltigen Schlämme lassen sich nur aus dem Zusammenwirken der unterschiedlichen Schlammkomponenten erklären. Eine wesentliche Voraussetzung zum Verständnis des Umweltverhaltens der Schlämme ist die mineralogische Charakterisierung der Festphasen. Auf Grundlage der qualitativen und quantitativen Beschreibung der Bindungsformen von Schlamminhaltsstoffen können die chemischen Reaktionen der Schlämme in aquatischen Systemen interpretiert werden. Das mineralogische Schlamm-Modell ist damit zum einen für die Entwicklung des chemischen Schlamm-Modells erforderlich und zum anderen gleichbedeutend mit diesem Eckpfeiler einer komplexen Betrachtung der eisenhaltigen Schlämme.

Der gegenwärtige Kenntnisstand zu den Schlämmen aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviers soll in ein einheitliches Schlamm-Modell überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden folgende Aspekte diskutiert:

- **Flockungs- und Flockungshilfsmittel**

In GWRA werden erhebliche Mengen Flockungsmittel eingesetzt. Bisher wurde deren Bedeutung für die chemische und mineralogische Zusammensetzung der anfallenden Schlämme nicht berücksichtigt. Mit den Untersuchungen sollen Aussagen zu den flockungsmittelbedingten Festphasen der Schlämme getroffen werden. Darauf aufbauend wird der Anteil der in diesen Phasen gebundenen Elemente am Feststoff abgeschätzt. Bezüglich der Flockungshilfsmittel soll der Eintrag von organischem Kohlenstoff in die Schlämme betrachtet werden.

- **Feststoffanteil der Eisenhydroxidschlämme**

International existiert eine Vielzahl von Publikationen zum Phasenbestand von Schlämmen aus der Behandlung saurer Bergbauwässer. Zur Applikation bekannter Phänomene auf die Schlämme des Lausitzer Braunkohlebergbaus werden phasenanalytische Untersuchungen unter Berücksichtigung der spezifischen Besonderheiten des Lausitzer Braunkohlebergbaus und der hydrogeochemischen, geologischen und technologischen Verhältnisse dieses Förderraumes ausgewertet. Der Kenntnisstand soll im Hinblick auf die spezielle Mineralogie und Struktur der Lausitzer Schlämme erweitert werden.

- **Trocknung von Schlammproben**

Mit dem physikalischen Schlamm-Modell lässt sich der Feststoffgehalt von Schlämmen und dessen chemische Zusammensetzung berechnen. Der Wassergehalt der Proben ist dabei eine Schlüsselgröße, weshalb den Trocknungsverfahren eine große Bedeutung zukommt. Mit Hilfe der Thermogravimetrie sollen Rückschlüsse auf die Methodik der Probentrocknung gezogen werden.

Während der Trocknung fallen Salze aus dem Schlammwasser aus, die bei der Feststoffanalytik erfasst werden. Ausgefallene Minerale und die Festphasen der Schlämme können sich im Verlauf des Trocknungsprozesses verändern. Insbesondere die Abgabe von Wasser spielt hierbei eine Rolle. Das Erkennen derartiger Artefakte ist für die Interpretation chemischer und phasenanalytischer Untersuchungen erforderlich. Dazu werden Modellvorstellungen entwickelt.

- **Klassifizierung der Festphasen**

Für das Verständnis der Zusammensetzung des Feststoffanteils der Schlämme wird ein mineralogisches Schlamm-Modell entwickelt. Die festen Phasen sollen dabei nach Herkunft, Bildungsräumen und -zeiten unterschieden werden. Zu diesem Zweck wird ein raumzeitliches, auf genetischen Aspekten basierendes Klassifizierungsschema eingeführt.

- **Bindungsformen der Elemente im Trockenrückstand der Schlämme**

Die Schlamminhaltsstoffe treten in vielfältigen Bindungsformen auf. Diese sollen charakterisiert und elementspezifisch dargestellt werden.

- **Reduziertes Festphasenmodell**

Zur besseren Handhabung der Modellvorstellungen in der Praxis soll ein reduziertes Phasenmodell abgeleitet werden.

- **Veränderungen von Eisenhydroxidschlämmen bei Einleitung in Tagebauseen**

In den Stapelräumen sind eingeleitete Eisenhydroxidschlämme vielfältigen Einflüssen unterworfen. Veränderungen der mineralogischen Zusammensetzung werden am Beispiel der EHS-Einleitung in einen sauren Tagebausee diskutiert und in das mineralogische Schlamm-Modell implementiert.

- **Methodik der Phasenanalytik**

Im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen werden methodische Aspekte der Phasenanalyse diskutiert. Möglichkeiten und Grenzen der Laborverfahren sowie Wege zur weiteren Qualifizierung des mineralogischen Schlamm-Modells sind aufzuzeigen.

Chemisches Schlamm-Modell

Unter dem chemischen Schlamm-Modell für eisenhaltige Schlämme aus GWRA wird der Kenntnisstand zu den chemischen Eigenschaften und Reaktionen verstanden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Verhalten im sauren Milieu. Die Modellvorstellungen liefern darüber hinaus theoretische und methodische Grundlagen für Untersuchungen zur Schlammalterung in den Verbringungsräumen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die folgenden Fragestellungen untersucht.

- **Umweltverhalten der neutralen und schwach alkalischen eisenhaltigen Schlämme aus GWRA**

Es sollen Aussagen zum Säurepuffervermögen der Schlämme getroffen werden. Die relevanten Pufferprozesse sind darzustellen. Die pH-abhängige Freisetzung bzw. Festlegung von Schlamminhaltstoffen ist qualitativ und quantitativ zu charakterisieren.

- **Bindungsform der Schlamminhaltsstoffe**

Aus dem chemischen Verhalten von Haupt- und Spurenelementen im EHS bei Säurezugabe sollen Rückschlüsse auf deren Bindungsform gezogen werden. Die Ergebnisse dienen der Verifizierung des mineralogischen Schlamm-Modells. Von besonderem Interesse sind dabei die Oberflächenkomplexe mit Aluminium und Kieselsäure.

- **Adaption des Computerprogramms PHREEQC an die EHS-Problematik**

Das Computerprogramm PHREEQC soll bezüglich der Eignung zur Modellierung der sauren Titration von EHS getestet werden. Bei Bedarf sind Möglichkeiten der Programmerweiterung zu betrachten. Schwerpunkt ist die Berücksichtigung der Oberflächenkomplexe von Al und Si sowie der gittergebundenen Anteile dieser Elemente in den Eisenhydroxiden.

- **Kinetik der Pufferprozesse**

Aus den Versuchen der Säurezugabe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit sollen Angaben zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der Pufferprozesse abgeleitet werden.

- **Schlammklassifizierung unter Berücksichtigung des chemischen Modells**

Das von UHLMANN et al. (2004) entwickelte Klassifizierungsschema für Schlämme aus GWRA der Lausitz basiert im Wesentlichen auf dem Carbonatgehalt. Es ist zu prüfen, ob diese Einteilung dem pH-abhängigen Säurepuffervermögen der Schlämme gerecht wird und wie das Pufferverhalten in das Klassifizierungsschema integriert werden kann.

- **Optimierung der Untersuchungsmethodik bezüglich des chemischen Schlamm-Modells**

Die Methodik der pH-stat- und Titrationsversuche ist bezüglich ihrer Eignung für das chemische Schlamm-Modell zu bewerten und ggf. anzupassen.

3 Material und Methoden

3.1 Material

Die Probenahmekampagne in den GWRA der **LMBV** erfolgte am 24.11.2003. Die Schlämme wurden in den Grubenwasserreinigungsanlagen Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz direkt aus den Förderströmen von den Absetzbecken zu den Tagebauseen entnommen (Abb. 3 und Anl. 4). Unmittelbar nach der Entnahme der Proben wurden die Milieukennwerte gemessen und eine organoleptische Beschreibung vorgenommen (Anl. 5). Es sind Proben der verwendeten Flockungsmittel Weißfeinkalk (Probe AK) und Weißkalkhydrat (Proben BK und CK) entnommen worden.

Die Schlämme wiesen eine unterschiedliche Farbtönung und ein differenziertes Absetzverhalten auf. Die pH-Werte lagen mit 7,6 bis 8,2 im schwach alkalischen Bereich. Während der Schlamm aus der GWRA Lichterfeld sauerstoffgesättigt war, zeigten die beiden anderen Schlammchargen mit 71,0 % bzw. 71,8 % eine Sauerstoffuntersättigung.

Die Probenahme in den Anlagen der VEAG und LAUBAG bzw. deren Rechtsnachfolger **Vattenfall Europe AG** erfolgte in mehreren Etappen. Am 12.06.2002 wurden Proben der Frisch- und Altschlämme in den GWRA Jänschwalde, Schwarze Pumpe und Kringelsdorf entnommen. Eine weitere Beprobung des Frischschlammes der GWRA Kringelsdorf fand am 01.04.2004 statt.

Ebenfalls vom 12.06.2002 stammt die Schlammprobe (Probe G1) aus der Versuchsanlage zu der damals geplanten GWRA Tzschelln auf der Hochkippe des Tagebaues Nochten. Als eine mögliche Option wurde dort die Bildung eines **sauren Schwertmannitschlammes** in einer 1. Enteisungsstufe untersucht.

Am 14.05.2003 sind 200 l Grundwasser aus dem Hochkippenbrunnen HK 1 des Tagebaues Nochten zur Erzeugung eines entsprechenden **synthetischen Schlammes** entnommen worden. Der synthetische Schlamm wurde im Labor der Lausitzer Analytik GmbH hergestellt, indem vier 50 l Teilproben des Rohwassers unter ständigem Rühren eine aus CaO angemischte Kalkmilch zudosiert wurde, bis ein stabiler pH-Wert von $\text{pH} \approx 8$ erreicht war. Zur Beschleunigung der Flockung wurde anschließend das Flockungshilfsmittel Koaret zugegeben. Die Schlämme der vier Teilproben wurden nach der Sedimentation zusammengeführt, homogenisiert und durch Abhebern auf einen Trockenrückstand von ca. 1,5 Ma.-% gebracht. Dieser Wert entspricht etwa dem damals angestrebten Betriebsparameter für den Schlammabzug.

Aus dem **Tagebausee Spreetal-NO** sind zu zwei Terminen (06.11.2001 und 03.07.2003) Proben des hier eingeleiteten und sedimentierten Eisenhydroxidschlammes der GWRA Schwarze Pumpe entnommen worden. Die Probenahmepunkte befanden sich jeweils im Bereich der Einleitstelle, d. h. rund 150 bzw. 250 m vom Ufer entfernt. In beiden Fällen wurden in situ Tiefenprofile der Milieukennwerte mit der Multiparametersonde H 20 (Fa. HYDROLAB®) von der Wasseroberfläche bis in den Schlammkörper hinein aufgenommen (Anl. 6).

Am 06.11.2001 konnten die Milieukennwerte bis zu einer Tiefe von 30,5 m erfasst werden. Es zeigte sich, dass zum Zeitpunkt der Probenahme die Durchmischung des Wasserkörpers (herbstliche Vollzirkulation) noch nicht abgeschlossen war. Das *Epilimnion* erstreckte sich bis

20 m Wassertiefe. Im Tiefenbereich zwischen 20 m und 22 m wiesen die Messkurven starke Gradienten (*Metalimnion*) auf. Das *Hypolimnion* war mit gut 5 m im Vergleich zum Epilimnion deutlich geringmächtiger ausgebildet. Bei 27 m Wassertiefe wurde die Oberfläche des Schlammkörpers angetroffen. Mit einem 2-l-Wasserschöpfer (Fa. Limnos) sind sieben Einzelproben aus 31,0 m, 30,5 m, 30,0 m, 29,5 m, 29,0 m, 28,5 m und 28,0 m Tiefe entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt worden. Die Konsistenz des Schlammes veränderte sich mit zunehmender Tiefe von dünnflüssig zu breiig. Das Probenmaterial wies thixotrope Eigenschaften auf. Die Farbe des Schlammes war über das gesamte Profil einheitlich rostbraun mit olivgrünen Schlieren.



Probe A: GWRA Pößnitz
Entlüftungsschieber der
Schlammdruckleitung



Probe B: GWRA Lichterfeld
Übergabestelle vom Räumer ins
Ablaufgerinne



Probe C: GWRA Rainitz
Ablaufgerinne



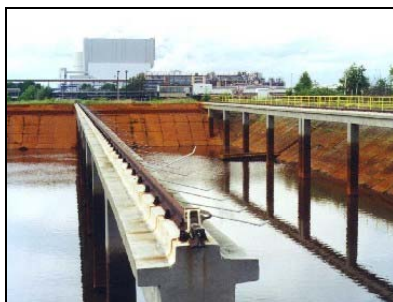
Probe D1: GWRA Jänschwalde
Mischbecken



Probe D2: GWRA Jänschwalde
Einlaufbereich Südbecken



Probe E1: GWRA Schwarze
Pumpe
Mischbecken



Probe E2: GWRA Schwarze
Pumpe
Schlammalterungsbecken



Probe F1: GWRA Kringelsdorf
Frischschlammauslauf am
Schlammstapelbecken



Probe F2: GWRA Kringelsdorf
Schlammstapelbecken

Abb. 3: Entnahmestellen der Schlammproben

Am 03.07.2003 war der Tagebausee Spreetal-NO thermisch geschichtet. Die Sprungschicht zwischen Epilimnion und Hypolimnion lag bei 8,5 m. Trotz insgesamt erhöhter Mächtigkeit der Schlammschicht wurde die Schlammoberfläche wegen des zwischenzeitlich deutlich angestiegenen Seewasserspiegels erst bei 32 m angetroffen. Es wurden drei Schlammproben zu je 2,5 l aus den Tiefen 36 m, 38 m und 40 m entnommen. Die Proben aus 36 m und 38 m Tiefe sind als Punktproben mit Hilfe eines 5-l-Limnos-Wasserschöpfers gewonnen worden. Bei der Probe aus 40 m Tiefe handelt es sich um eine Mischprobe aus zwei Sedimentkernen, die mit einem Sedimentstecher (Fa. UWITEC) von 60 cm Länge und 6 cm Durchmesser entnommen wurden.

3.2 Methoden

Zur chemisch-physikalischen Charakteristik der Schlämme wurden Untersuchungen der Originalschlämme, der Schlammwässer sowie der Trocken- und Glührückstände der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) durchgeführt. Die Originalschlämme sind bei Messungen in der Suspension und während der Probenteilung homogenisiert worden.

Bei der Phasentrennung mit Grobfiltern wurde eine Kombination aus Oberflächen-, Kuchen- und Tiefenfiltration genutzt. Aufgrund der aktiven Oberfläche der Eisenhydroxidflocken kommt es zu Beginn der Filtration auf dem Filtermedium (Oberflächenfiltration) zur Brückenbildung. Damit wird die Durchlässigkeit für Partikel wesentlich verringert (GASPER, OECHSLE & PONGRATZ 2000). In dem stetig aufwachsenden Filterkuchen (Kuchenfiltration) können feinste Feststoffteilchen durch Tiefenfiltration zurückgehalten werden. Zur Kontrolle der Filterwirkung wurde am Grobfiltrat der Kennwert **abfiltrierbare Stoffe** bestimmt. Die Messergebnisse von < 10 mg/l dokumentieren die Effektivität dieses Verfahrens. In einem weiteren Arbeitsschritt ist das Grobfiltrat einer Feinfiltration (Filterfeinheit 0,45 µm) unterzogen worden.

Das Analysenprogramm für die **Originalschlämme** umfasste den pH-Wert, die Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Dichte (20 °C), die Säure- und Basekapazität zu den pH-Werten 4,3 und 8,2, den Trockenrückstand (105 °C) und optional die kontinuierliche saure und/oder alkalische Titration sowie pH-stat-Versuche. Die alkalische Titration wurde ohne Verwendung eines Komplexmierungsmittels durchgeführt. Zur Charakterisierung der Flockenbildung erfolgte exemplarisch die mikroskopische Untersuchung des Schlammes aus der GWRA Rainitza (Probe C) im Durchlicht.

Das **Feinfiltrat** diente als Vorlage für die physikalischen (pH, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, optional Dichte und Filtrattrockenrückstand) und chemischen (Säure- und Basekapazität, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), gelöster anorganischer Kohlenstoff (DIC), Sulfat, Eisen, Aluminium, Mangan, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Ammonium, Phosphat, Arsen, Cobalt, Nickel, Zink, optional Strontium, Chlorid, Blei, Chrom, Kupfer, Cadmium, Eisen(II) gelöst) Analysen des Schlammwassers. Im Unterschied zur Analysevorschrift DIN 38409-7 (PERINORM 2005) wurde bei der alkalischen Titration zur Bestimmung der Basekapazität $K_{B8,2}$ kein Komplexmierungsmittel (Tatrat-Citrat-Lösung) verwendet, um die Vergleichbarkeit mit Titrationsergebnissen von Originalschlämmen zu gewährleisten, die ebenfalls ohne Komplexmierungsmittel titriert wurden. Die Basekapazität $K_{B8,2}$ ist in diesem Fall kein Maß für die gelöste freie Kohlensäure,

sondern für alle Säuren, die bis $\text{pH} = 8,2$ kompensiert werden. Sie quantifiziert in dieser Form die Basepufferkapazität bei Erhöhung des pH-Wertes.

Die **Dichten** der Schlämme und Schlammwässer wurden entsprechend den Empfehlungen in DEV (2004) einheitlich bei 20 °C bestimmt.

Der bei der Grobfiltration gebildete feuchte **Filterkuchen** wurde homogenisiert. An den Proben ist der Trockenrückstand bzw. Wassergehalt (105 °C) bestimmt worden. Ein Teil des getrockneten Filterkuchens wurde anschließend bei 550 °C geglüht und der **Glührückstand** sowie der Gesamtgehalt an Kohlenstoff (TC) des geglühten Probenmaterials ermittelt.

An den **Trockenrückständen** der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) sind chemische und phasenanalytische Untersuchungen durchgeführt worden: TC sowie optional der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und Chlor, die Carbonatbestimmung sowie verschiedene Kombinationen von Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Infrarotspektroskopie (FTIR), Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Im **Königswasser-/ Mikrowellendruckaufschluss** der Trockenrückstände wurden die Konzentrationen von Phosphor, Zink, Nickel, Cobalt, Arsen und optional Strontium, Blei, Chrom, Kupfer und Cadmium gemessen. Am **HF-Aufschluss** veraschter Proben erfolgte die Ermittlung der Gehalte an Eisen, Aluminium, Mangan, Silicium, Calcium, Magnesium, Schwefel, Natrium sowie optional Kalium.

Die Proben der **Flockungsmittel** wurden hinsichtlich ihrer chemischen und mineralogischen Eigenschaften untersucht. Es kamen die Verfahren REM, EDX, RFA, XRD zur Anwendung.

Die chemischen, physikalischen und phasenanalytischen Untersuchungen wurden in folgenden **Labors** durchgeführt.

LAG Laborgesellschaft für analytische Chemie, Schwarze Pumpe

- Dichte wässriger Lösungen und Schlämme
- Trockenrückstand, Wassergehalt, Glührückstand
- Filtrattrockenrückstand, abfiltrierbare Stoffe
- pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit
- Kohlenstoffanalytik
- Säure- und Basekapazität
- Titration bis $\text{pH} = 2,5$
- nasschemische Analytik
- pH-stat-Versuche

Zentrales analytisches Labor (ZAL) der BTU Cottbus

- Rasterelektronenmikroskopie
- energiedispersive Röntgenmikroanalyse

- Röntgenfluoreszenzanalyse
- Auflichtmikroskopie

Lehrstuhl Baustoffe/Bauchemie der BTU Cottbus

- Röntgendiffraktometrie
- Rasterelektronenmikroskopie
- energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Forschungs- und Materialprüfanstalt (FMPA) der BTU Cottbus

- Carbonatbestimmung

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwirtschaft der Universität Leipzig

- Transmissionselektronenmikroskopie

LABORATORIES FOR APPLIED ORGANIC PETROLOGY, Lauta

- Durchlichtmikroskopie

Institut Fresenius Chemische und Biologische Laboratorien AG, Dresden

- Infrarotspektroskopie
- Thermoanalysen
- Röntgendiffraktometrie
- Ionenchromatographie.

In der Anl. 7 wird ein Überblick zum Untersuchungsumfang der einzelnen Proben gegeben. Die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Analysen sind in der Anl. 8 dargestellt. Detaillierte Angaben zu den angewendeten Methoden werden im Folgenden gemacht.

LAG Laborgesellschaft für analytische Chemie

Das Labor der LAG Laborgesellschaft für analytische Chemie hat die Analysen nach den einschlägigen Vorschriften (DEV (2004), DIN, EN, ISO (PERINORM 2005)) realisiert.

Die **pH**-Messung erfolgte mit dem WTW-Messgerät pH 539. Grundlage des Verfahrens ist die Messung mittels pH-Elektrode. Die Kalibrierung wurde mit pH-Pufferlösungen 4,01 und 7,00 von WTW durchgeführt.

Zur Bestimmung der **elektrischen Leitfähigkeit** wurde das Gerät LF 537 der Fa. WTW benutzt. Als Standards dienten KCl-Lösungen 0,1 mol/l, 0,01 mol/l und 0,001 mol/l.

Der **Trockenrückstand** und **Wassergehalt** wurde routinemäßig durch Trocknen der Proben bei 105 °C bis zur Massekonstanz ermittelt (DIN EN 12880).

Der **Glührückstand** der bei 105 °C vorgetrockneten Proben ist bei 550 °C ermittelt worden (DIN EN 12879). Im Muffelofen (Fa. Heraeus Instruments) wurden die Proben bis zur Massekonstanz geglüht. Die Wägung erfolgte mit einer Waage AC 210 S (Fa. Sartorius), deren Auflösung bei 0,0001 g lag.

Abfiltrierbare Stoffe im Grobfiltrat wurden durch Filtration über einen Glasfaserfilter, anschließende Trocknung des Filtrerrückstandes bei 105 °C und Auswägen mittels einer Analysenwaage AC 210 S (Fa. Sartorius) quantifiziert (DIN 38409-2).

Die **Dichte** wässriger Lösungen und Schlämme wurde pyknometrisch bei 20 °C bestimmt.

Das gravitativ über Faltenfilter Nr. 5931/2, $\varnothing = 320$ mm der Fa. Schleicher & Schull abgetrennte **Schlammwasser** wurde anschließend einer Feinfiltration (Filterfeinheit 0,45 μ m) unterzogen. Die Bestimmung des **Filtrattrockenrückstandes** erfolgte nach DIN 38409-1.

Die **Säure- und Basekapazitäten** $K_{S4,3}$, $K_{S8,2}$, $K_{B8,2}$ von Schlämmen und wässrigen Lösungen wurden nach DIN 38409-7 mit einer Digitalburette (Fa. Brand) und dem pH-Messgerät ino LAB (Fa. WTW) gemessen. Bei der Kalibrierung kamen die Pufferlösungen 4,00 und 7,00 der Fa. KMF zur Anwendung. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens betrug 0,01 mmol/l. Abweichend von der genannten Analysenvorschrift ist bei der Bestimmung von $K_{B8,2}$ kein Komplettierungsmittel verwendet worden.

Der Kohlenstoffgehalt **TC** (DIN ISO 10694) der Trocken- und Glührückstände ist mit dem Gerät liqui TOC (Fa. Foss Heraeus) gemessen worden. Als Standard kam Harnstoff-Lösung der Konzentration 10.000 mg/l zur Anwendung. Die Bestimmungsgrenze betrug 0,1 Ma.-%. Das Verfahren beruht auf der IR-spektrometrischen Messung des CO₂-Gehaltes beim Verbrennen der Probe bei 850 °C im Sauerstoffstrom. Nach dem Austreiben des Carbonats der Feststoffproben durch Säurebehandlung wurde nach dem gleichen Verfahren der gesamte Gehalt an organischem Kohlenstoff **TOC** gemessen. Der **TIC**-Wert ergab sich als Differenzbetrag aus diesen beiden Messwerten.

In analoger Weise wurden der gelöste organische Kohlenstoff **DOC** und der gelöste anorganische Kohlenstoff **DIC** in Schlammwasserfiltraten ermittelt (DIN EN 1484). Als Standard wurde dabei entsprechend Kaliumhydrogenphthalat bzw. Natriumcarbonat verwendet. Die Bestimmungsgrenze betrug bei beiden Kennwerten 0,5 mg/l.

Die **Sulfat**-Konzentration im Schlammwasserfiltrat wurde ionenchromatographisch (DIN EN ISO 10304-2) erfasst. Das Gerät DX 300 (Fa. DIONEX) basiert auf der flüssigkeitschromatographischen Trennung der Anionen mittels eines Eluenten an einer Trennsäule. Die Konzentrationen werden mit einem Leitfähigkeitsdetektor gemessen. Zur Auswertung wurde der Merck-Multi-Anionen-Standard eingesetzt. Es wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/l erreicht.

Chlorid im Schlammwasserfiltrat ist mit IC nach DIN EN ISO 10304-2 gemessen worden. Die Konzentrationen von **Ammonium** (DIN EN ISO 11732) und **Phosphat** (DIN EN 1189) wurden photometrisch ermittelt.

Die **Elemente** S, Ca, Mg, K, Na, Si, Sr, Fe, Al, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb wurden mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt. Grundlage des Verfahrens (DIN EN ISO 11885) ist die Zerstäubung der Probe und der Transport des gebildeten Aerosols mit Hilfe eines Trägergases in ein induktiv gekoppeltes Plasma, in dem die Anregung erfolgt. Die emittierten, charakteristischen Elementlinien werden mit einem Photometer zerlegt und die Linienintensitäten mit Detektoren gemessen. Die Messungen erfolgten mit dem Apparat IRIS XSP (Fa. Thermo). Es wurde die Multielement-Standardlösung "Bernd Kraft" eingesetzt. Die Bestimmungen wurden an den Schlammwasserfiltraten bzw. den Aufschlüssen (Mikrowellendruckaufschluss und HF-Aufschluss) der

Trockenrückstände bzw. deren Aschen durchgeführt. In Anl. 9 sind die kennwertspezifischen Bestimmungsgrenzen dargestellt.

Arsen wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie / Hydridsystem (DIN EN ISO 11969) untersucht. Dabei erfolgt nach Reduktion von As(V) zu As(III) und Umsetzung zu Arsin (AsH_3) die thermische Zersetzung zu Arsen und dessen atomabsorptionsspektrometrische Messung bei einer Wellenlänge von 193,7 nm. Die Analysen wurden mit dem Gerät AAS 3110 der Fa. Perkin Elmer unter Verwendung des Standards AS 1000 $\mu\text{g/ml}$ von Baker realisiert. Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 0,5 $\mu\text{g/ml}$ für Wasserproben und bei 1 mg/kg für Feststoffproben.

Die **Titration** der Originalschlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz mit dem Titrationsautomaten Titrino 716 DMS (Fa. Deutsche Metrohm) zum pH = 2,5 wurde mit 0,1-molarer Salzsäure durchgeführt. Im Fall der schnellen Titration sind 0,2 ml im Abstand von 10 Sekunden zur Vorlage von 100 ml zugegeben worden. Bei der langsamen Titration erfolgte die Zugabe von 0,1 ml im Abstand von 30 s.

Die Schlämme D1, D2, E1, E2, F1, F2 und G1 wurden mit HCl und NaOH bis pH = 2,5 bzw. pH = 10 titriert (UHLMANN, BÜTTCHER & HÖHNDORF 2002). Die Titration der Probe G2 bis pH = 2,5 erfolgte mit HCl in drei Geschwindigkeiten (UHLMANN & GRÖSCHKE 2003).

Das Prinzip der **pH-stat-Versuche** wird zur Bestimmung der Säure-/ Basepufferung von Schlämmen genutzt. HAASE (1995) wendete die pH-Statierung bei der Untersuchung von Wasserwerksschlämmen an. Mit entionisiertem Wasser verdünnte Schlammproben wurden dabei durch Zugabe von Salpetersäure bzw. Natronlauge auf die Ziel-pH-Werte pH = 4 und pH = 11 eingestellt und 24 h konstant gehalten. Anschließend sind in den membranfiltrierten Proben die Gehalte gelöster Metalle bestimmt worden.

Diese Versuchsmethodik wurde so modifiziert, dass sie den Verhältnissen bei der Einleitung von Schlämmen aus GWRA in Tagebauseen besser entspricht. Aufgrund des guten Absetzverhaltens der eingeleiteten Schlämme und der dadurch bedingten kurzen Verweilzeit im Wasserkörper ist die Versuchsdauer auf eine Stunde begrenzt worden.

Die Säuredosierung erfolgte manuell (Proben D1, D2, E2, F1, F2) bzw. bei den Proben A, B, C und G2 mit dem Titrationsautomaten Titrino 716 DMS (Fa. Deutsche Metrohm). Als Titrationslösung diente 1- oder 0,1-molare Salzsäure. Die verbrauchte Säuremenge zum Erreichen des jeweiligen Ziel-pH-Wertes (7,0, 6,0, 5,0, 4,0, 3,0, 2,5) ist während der Versuchsdauer erfasst worden. Vorgelegt wurden jeweils 250 ml des homogenisierten Schlammes. Die Proben wurden während der Titration durch Magnetrührstäbe homogenisiert.

Nach einer Stunde Versuchsdauer wurden die titrierten Schlämme und eine Probe des Originalschlammes membranfiltriert (Filterfeinheit 0,45 μm). Das Analytikprogramm beinhaltete bei allen Filtraten die Kennwerte: pH-Wert, Schwefel, Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Mangan, Arsen, Cobalt, Nickel, Zink. Fallweise wurde das Programm um die Kennwerte Natrium, Kalium, Strontium, Kieselsäure, Ammonium, Phosphat bzw. DOC erweitert (UHLMANN, BÜTTCHER & HÖHNDORF 2002 und UHLMANN & GRÖSCHKE 2003).

Zentrales analytisches Labor der BTU Cottbus

Röntgenfluoreszenzanalysen der gemahlenen Trockenrückstände von Filterkuchen der Proben A, B und C dienten zur Quantifizierung der Chlorgehalte. Die energiedispersive RFA wurde mit dem Gerät Spectrace 5000 (Fa. Noran Instruments) realisiert. Die Bestimmungsgrenze für Chlor betrug bei diesen Versuchen 0,18 Ma.-% und die Nachweisgrenze 0,05 Ma.-% (Anl. 10).

Die bei 105 °C getrockneten Filterkuchen der Proben H1 (Tagebausee Spreetal-NO) und E1 (Rundbecken GWRA Schwarze Pumpe) wurden gemahlen und mittels RFA hinsichtlich der Konzentrationen an Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb und As untersucht (Anl. 10). Die Differenz zu 100 % wurde als Sauerstoff berechnet.

Die lufttrockenen Proben der Konditionierungsmittel aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitza wurden ebenfalls der Röntgenfluoreszenzanalyse unterzogen. Die ermittelten Konzentrationen für Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Zn, Cu sowie Sauerstoff als Differenzbetrag sind in Anl. 10 dargestellt.

Die Trockenrückstände (105°C) der Filterkuchen der Proben A, B und C, die durch Zentrifugieren eingedickten und bei ca. 25 °C luftgetrockneten Originalproben H2, H3 und H4 aus dem Tagebausee Spreetal-NO und die lufttrockenen Konditionierungsmittel (Proben AK, BK, CK) wurden mit dem **Rasterelektronenmikroskop** (ZEISS Digitales Rasterelektronenmikroskop DSM 962) mit Rückstreu-Elektronen-Detektor gekoppelt mit halbquantitativen **EDX**-Elementanalysen (ISIS-System, Oxford Instruments) untersucht. Die Anregungsenergie betrug 20 kV. Eingesetzt wurden sowohl Streupräparate als auch Anschliffe. Die Herstellung der Anschliffe beinhaltete die Einbettung der pulverförmigen Substrate in Epoxidharz, das mehrstündige Polymerisieren bei 70 °C unter Vakuumfiltration sowie das Anschleifen und Bedampfen mit Gold.

Von den Streupräparaten der Konditionierungsmittel sind REM-Aufnahmen im Rückstreu-Elektronen-Modus und Elementverteilungsbilder (Al, Si, Ca, Mg, S, Mn; nur für Probe A) angefertigt worden. Im BSE-Modus werden Elementkontraste bzw. unterschiedliche mineralische Phasen hervorgehoben. Für das Element-Mapping wurden die Röntgenfenster der K-alpha Linien benutzt. Ergänzend wurden EDX-Messungen (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe) von jeweils 3 oder 4 Spots vorgenommen.

Vom Anschliff des in der GWRA Rainitza verwendeten Weißkalkhydrats (Probe CK) wurden REM-Aufnahmen im BSE-Modus und EDX-Messungen von insgesamt 21 Spots realisiert.

Der Trockenrückstand des Filterkuchens der Probe A ist als Streupräparat und als Anschliff der REM / EDX unterzogen worden. Von den Proben B und C wurden nur Anschliffe untersucht. Insgesamt wurden 48 Spots mittels EDX aufgenommen (21 x Probe A, 16 x Probe B, 12 x Probe C).

An den Proben H2, H3 und H4 wurden jeweils mehrere Ausschnitte elektronenmikroskopisch untersucht und Übersichtsbilder im BSE-Modus aufgenommen. EDX-Analysen (Spots) charakterisieren ausgewählte Strukturen. Für interessierende Bereiche erfolgten ergänzend EDX-Mappings von S, Ca, Fe bzw. Al, Si, Fe.

Zur stofflichen Charakterisierung der Grundmasse der Eisenhydroxidschlämme wurde ein **EDX-Scanning** der Filterkuchentrockenrückstände der Proben A, B und C durchgeführt. Das

Prinzip dieser Untersuchung beruht auf der Auswahl homogener Bereiche der Grundmasse mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem EDX-Scanning dieser Flächen. Das Kennwertespektrum beinhaltetete alle relevanten Elemente (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe).

Das Scanning erfolgte bei 5000facher Vergrößerung. Die untersuchten Flächen der Anschliffe waren jeweils 23 x 18 µm groß. Zur Ermittlung repräsentativer Mittelwerte wurden pro Probe insgesamt 25 Messungen durchgeführt. Bei den EDX-Analysen wurde die Differenz der Messergebnisse zu 100 % als Sauerstoff berechnet. Dieser Differenzbetrag repräsentiert neben Sauerstoff weitere leichte Elemente wie H, C, N und F.

Die **mikroskopischen** Aufnahmen der luftgetrockneten Proben H2, H3 und H4 wurden im Auflicht mit dem Mikroskop Olympus BX 60 und der Kamera Olympus CAMEDIA C-2000Z angefertigt.

Lehrstuhl Baustoffe/Bauchemie der BTU Cottbus

Das Verfahren der **Röntgendiffraktometrie** (XRD) wurde angewendet, um qualitative und quantitative Aussagen zu den mineralischen Phasen der Schlämme und Konditionierungsmittel zu erhalten. Die Röntgenbeugungsanalysen wurden am Lehrstuhl Baustoffe/Bauchemie der BTU Cottbus an den bei 105 °C getrockneten, pulverförmigen Proben der Filterkuchen der Eisenhydroxidschlämme aus den GWRA Pößnitz (Probe A), Lichterfeld (Probe B) und Rainitz (Probe C) durchgeführt. Des Weiteren sind luftgetrocknete Konditionierungsmittel (Proben AK und CK) mit diesem Verfahren untersucht worden.

Die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit dem Röntgendiffraktometer Seifert-FPM XRD 3000 unter folgenden Bedingungen: $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung, 40 kV Anregungsspannung, 30 mA Anregungsstromstärke, 0,05° Schrittweite, 3 s Zählzeit, Winkelbereich $2\theta = 8 \dots 80^\circ$. Als innerer Standard sind den Proben 10 % CaF_2 zugesetzt worden. Die Messergebnisse wurden mit dem rietveldbasierendem Programm AUTOQUAN 2.1 der Firma Seifert-FPM ausgewertet. Die Proben AK und CK wurden ohne inneren Standard analysiert. Die Auswertung erfolgte in diesen Fällen mit der Programmversion AUTOQUAN 2.5.

Die bei 105 °C getrockneten Filtrerrückstände der Proben H1 und E1 wurden auf eine Teilchengröße von kleiner 40 µm zerkleinert und nach dem gleichen Verfahren untersucht und ausgewertet. Außerdem sind kleine, kompakte Probenstücke für Untersuchungen unter dem **Rasterelektronenmikroskop** besputtert worden. Es wurden REM-Aufnahmen im BSE-Modus aufgenommen und **EDX**-Analysen durchgeführt. An zwei Spots der Probe H1 und drei Spots der Probe E1 wurden die Konzentrationen der Elemente Mg, Al, Si, S, K, Ca, Mn und Fe bestimmt.

Forschungs- und Materialprüfanstalt der BTU Cottbus

Der **Carbonat**gehalt ist an den Proben A, B und C ermittelt worden. Dazu wurden 0,5 g des Probenmaterials mit Wasser gemischt. Anschließend wurde im Vakuum bei Erwärmung tropfenweise HCl dazugegeben. Das entstehende CO_2 wurde mit Ba(OH)_2 als BaCO_3 ausgefällt. Nach einer Versuchsdauer von 0,5 ... 1 h ist überschüssiges Bariumhydroxid mit Salzsäure neutralisiert worden. Das Bariumcarbonat wurde anschließend durch Zugabe von HCl wieder gelöst und aus dem Säureverbrauch der Carbonatgehalt berechnet.

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwirtschaft der Universität Leipzig

Die geringe Größe der eisenhaltigen Schlamnteilchen im unteren Nanometerbereich erfordert hochauflösende Untersuchungsverfahren. Dazu ist die **Transmissionselektronenmikroskopie** (TEM) besser geeignet als die Rasterelektronenmikroskopie. Mit der TEM sollten an einer Probe kristalline Strukturen der eisenhaltigen Grundmasse erfasst und deren Zusammensetzung mittels EDX ermittelt werden.

Der bei 105 °C getrocknete, pulverförmige Filterkuchen des Eisenhydroxidschlammes aus der GWRA Pößnitz wurde mit Leim M-Bond-610 versetzt und ist sandwichartig zwischen Ni-haltigen Trägerringen ausgehärtet. Nach Anschliff und Politur einer senkrechten Scheibe der derart behandelten Probe ist das nur rund 20 nm dicke Präparat der Transmissionselektronenmikroskopie unterzogen worden. Mit dem Gerät HRTEM Philips CM 200 wurde eine Punktauflösung von 0,23 nm (2,3 Å) erreicht.

Von homogenen Bereichen der eisenhaltigen Grundmasse ohne erkennbare mineralische Verunreinigungen wurden insgesamt 8 EDX-Analysen realisiert. Die EDX-Analysen erfolgten bei einem Strahldurchmesser von 5 bis 10 nm. Diese Messungen trugen halbquantitativen Charakter, da das Gerät auf die Mehrzahl der in den Spektren auftretenden Elemente (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe) nicht geeicht war.

LABORATORIES FOR APPLIED ORGANIC PETROLOGY

Die Flockenstruktur wurde exemplarisch am Beispiel des Eisenhydroxidschlammes aus der GWRA Rainitza (Probe C) untersucht. Da die Flocken beim Trocknen zusammenbacken, ist dazu ein Verfahren ausgewählt worden, bei dem flüssiges Probenmaterial verwendet wird.

Die Durchlichtmikroskopie wurde mit dem Mikroskop LEITZ DMRXE bei unterschiedlichen Vergrößerungen (5 x, 20 x und 50 x) durchgeführt. Betrachtet wurde der Originalschlamm, eine 1 : 1 mit deionisiertem Wasser verdünnte Probe dieses Schlammes und eine durch Dekantieren des Klarwassers eingedickte Probe (Volumen der Probe um 50 % reduziert). Beim Feststoffgehalt des Originalschlammes von 0,21 Ma.-% ergeben sich für die verdünnte Schlammprobe ein Feststoffgehalt von 0,1 Ma.-% und für die eingedickte Probe von 0,4 Ma.-%. Nach 24-stündiger Sedimentation wurde aus dem Sediment des Originalschlammes eine weitere Probe mit einem Feststoffgehalt von rund 1 Ma.-% entnommen.

Institut Fresenius Chemische und Biologische Laboratorien AG

Im Institut Fresenius wurden die Altschlämme aus dem Tagebausee Spreetal-NO (Proben H1 bis H4), eine Frischschlammprobe aus der GWRA Schwarze Pumpe (Probe E1) sowie eine Frischschlammprobe aus der GWRA Kringelsdorf (Probe F1) phasenanalytisch untersucht. Es kamen die FTIR-Spektroskopie, thermoanalytische Verfahren, die Röntgendiffraktometrie und Ionenchromatographie zur Anwendung.

Für die **FTIR-Spektroskopie** wurden die Schlammproben H2, H3 und H4 mit Hilfe einer Zentrifuge eingedickt, anschließend an der Luft getrocknet (ca. 25 °C) und KBr-Presslinge hergestellt. Da die Probe H4 beim Zentrifugieren einer Dichtentrennung der Festphasen unterlag, wurden IR-Spektren des oberen und unteren Probenmaterials sowie einer homoge-

nisierten Mischprobe untersucht. Außerdem sind Temperproben nach signifikanten Masseverlustreaktionen der Thermogravimetrie bei definierten Temperaturen analysiert worden:

H2 190 °C, 240 °C, 450 °C, 550 °C, 670 °C, 750 °C, 1000 °C, 1450 °C und

H3 1000 °C.

Mittels FTIR an KBr-Presslingen wurde die Probe F1 untersucht. Die IR-Spektren repräsentieren den bei ca. 25 °C luftgetrockneten Schlamm, eine bei -18°C gefriergetrocknete Charge sowie Temperproben (40 °C, 105 °C, 140 °C) aus der Thermogravimetrie.

Die Proben H1 und E1 wurden über Faltenfilter eingedickt und dann bei 105 °C getrocknet. Es wurden IR-Spektren dieser beiden Proben sowie von Temperproben aus der Thermogravimetrie (H1 → 430 °C, 620 °C, 1000 °C und E1 → 780 °C, 1000 °C) aufgezeichnet. Zur Interpretation der IR-Spektren ist Material der getrockneten Proben H1 und E1 im Ultraschallbad mit entionisiertem Wasser eluiert und dann zentrifugiert worden. Die Eluate beider Proben und der Restschlamm der Probe H1 wurden getrocknet und dann ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Ionenchromatographisch wurde die Sulfatkonzentration in den beiden Eluaten bestimmt.

Thermoanalytische Untersuchungen wurden mit dem Simultanthermoanalysengerät STA 409 CD (Netzsch-Gerätebau GmbH) durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten unter stationärer Sauerstoffatmosphäre. Es wurden Kurven der Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG) und Differentialthermoanalyse (DTA) aufgenommen. Die TG-Kurve kennzeichnet den Masseverlust in Prozent. Die DTG entspricht der 1. Ableitung der TG mit Angabe in Prozent/Zeiteinheit. Die DTA-Kurve gibt die Differenz der Thermospannungen zwischen der untersuchten Probe und einer Inertsubstanz in Spannung/Masseinheit (z. B. $\mu\text{V}/\text{mg}$) an.

Der Thermogravimetrie bis 1450 °C wurden die luftgetrockneten Proben H2, H3 und H4 unterzogen. Die Heizrate betrug 10 K/min und im unteren Temperaturbereich (25 ... 190 °C) der Probe H2 5 K/min. Mehrere Temperproben für die FTIR repräsentieren die hinsichtlich der beobachteten Masseverluste relevanten Temperaturen.

Von der luftgetrockneten Probe F1 wurden Thermogramme bis 40 °C, 105 °C und 140 °C aufgenommen. Die Heizrate betrug jeweils 0,1 K/min. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde eine isotherme Phase von 2 Stunden realisiert. Anschließend wurden die Proben für die IR-Spektroskopie entnommen.

Weiterhin wurden Thermogramme der bei 105 °C getrockneten Proben H1 aus dem Tagebausee Spreetal-NO und E1 aus einem der Rundbecken in der GWRA Schwarze Pumpe aufgezeichnet. Die Endtemperaturen betragen entsprechend 1400 °C bzw. 1450 °C. Die Heizrate betrug einheitlich 10 K/min. Bei definierten Temperaturen wurden Temperproben für die FTIR gewonnen.

Die **Röntgendiffraktometrie** kam bei den 24 Stunden lang bei 40 °C getrockneten und pulverisierten Proben H2, H3 und H4 zur Anwendung. Die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung bei 42 kV Anregungsspannung und 38 mA Anregungsstromstärke sowie mit 0,05° Schrittweite, 3 s Zählzeit und einem Winkelbereich von $2\theta = 10 \dots 60^\circ$. Die Auswertung der Diffraktogramme basiert auf dem Programm Rayflex.

4 Grundlagen und aktueller Kenntnisstand

4.1 Grundlagen des physikalischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand

4.1.1 Einfluss von Druck und Temperatur auf die Dichte reinen, gasfreien Wassers

Die Dichte von Wasser ist von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Wassers abhängig. Insbesondere die gelösten Inhaltsstoffe (Salze und Gase) bewirken Dichteunterschiede zwischen mineralisiertem und reinem Wasser. Bei Untersuchungen mit hoher Präzision muss darüber hinaus die Isotopenzusammensetzung des Wassers, hierbei v. a. der Anteil der schweren Isotope ^{18}O und ^2H (Deuterium), berücksichtigt werden (MILLERO 2001). In der Ozeanographie wird vorzugsweise mit dem **Standard Mean Ocean Water** (SMOW), einem aus der Tiefsee gewonnenen Referenzwasser gearbeitet.

Reines Wasser wird in der Laborpraxis u. a. als Kalibrierflüssigkeit für Dichtemessgeräte verwendet. Es kommt bei der pyknometrischen Dichtebestimmung routinemäßig als Referenzflüssigkeit mit bekannter Dichte-Temperaturbeziehung zur Anwendung.

Viele Arbeiten zu den pVT -Eigenschaften von Wasser, z. B. CHEN & MILLERO (1977a), CHEN & MILLERO (1986) und MILLERO (2001), beruhen auf der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968 (ITS-68). Nach der Einführung der neuen Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) haben BETTIN & SPIEWECK (1990) die allgemein anerkannten Wasserdichteformeln von WAGENBRETH & BLANKE (1971) sowie KELL (1975) auf die neue Temperaturskala umgerechnet. Demnach berechnet sich die **Dichte reinen, gasfreien Wassers** ρ_0 auf der Grundlage der Formel von WAGENBRETH & BLANKE (1971) nach

$$(1) \quad \rho_0 = \sum_{n=0}^5 a_n \cdot t_{90}^n \quad [\text{kg/m}^3]$$

und auf der Grundlage der Formel von KELL (1975) entsprechend

$$(2) \quad \rho_0 = \left(\sum_{n=0}^5 (b_n \cdot t_{90}^n) \right) / (1 + c \cdot t_{90}) \quad [\text{kg/m}^3]$$

mit den in der Anl. 11 angegebenen Koeffizienten.

Für reines, gasfreies Wasser bei Normaldruck (Luftdruck von $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$ und hydrostatischer Druck $p_h = 0 \text{ Pa}$) wurden in BETTIN & SPIEWECK (1990) die Wasserdichtewerte für die ITS-90 neu tabelliert, wobei für den Temperaturbereich bis 40°C die Gleichung (1) und für den Temperaturbereich von $41 \dots 100^\circ\text{C}$ die Gleichung (2) verwendet wurden.

Ein Vergleich der nach verschiedenen Ansätzen ermittelten Wasserdichten (Anl. 12) zeigt, dass sich nur marginale Unterschiede ergeben. Im Temperaturbereich von 0 bis 30°C beträgt die Differenz zwischen den Wasserdichten nach KELL (1975), CHEN & MILLERO (1986), RAUSCHER (2002) und BETTIN & SPIEWECK (1990) maximal $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Dabei sind die Unterschiede bei Temperaturen um 4°C minimal ($< 1 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$) und erhöhen sich mit ab- bzw. zunehmender Temperatur (Abb. 4).

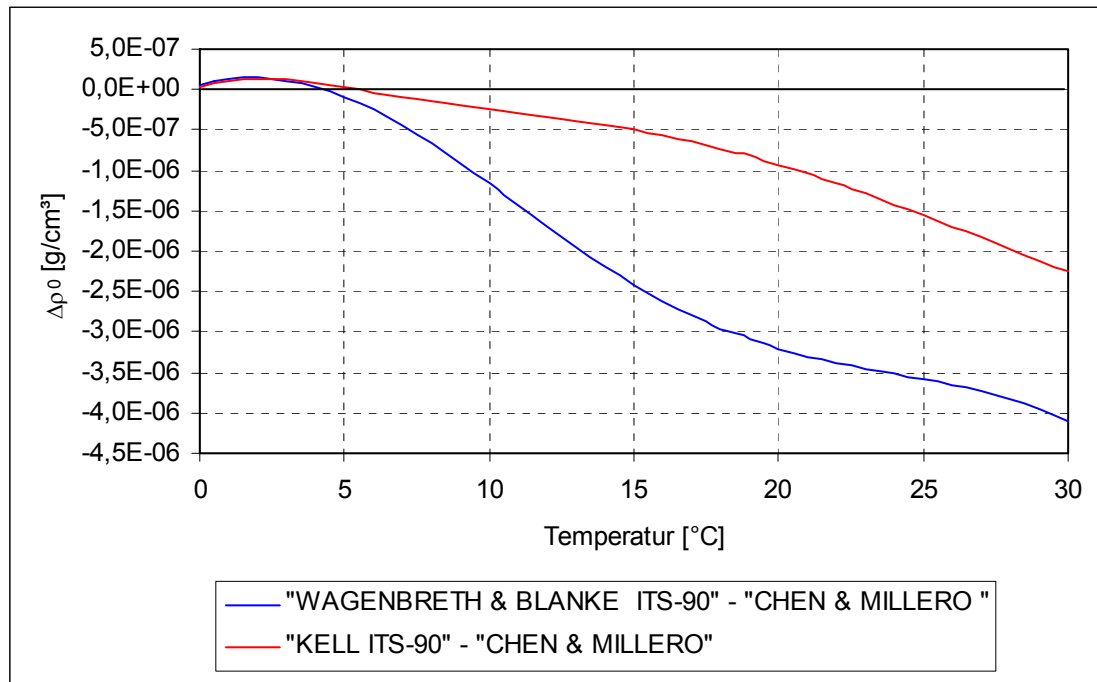


Abb. 4: Berechnete Dichten für reines, gasfreies Wasser
Differenzen zwischen den in BETTIN & SPIEWECK (1990) auf die ITS-90 umgerechneten Formeln von WAGENBRETH & BLANKE (1971) bzw. KELL (1975) und der Gleichung (3) nach CHEN & MILLERO (1986)

Zur Beschreibung physikalischer Eigenschaften natürlicher Wässer im Salinitätsbereich bis 0,6 g/kg werden in CHEN & MILLERO (1986) Formeln für die Wasserdichte, den isobaren thermischen Raumausdehnungskoeffizienten, den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten als Funktionen der Temperatur, des Druckes und der Salinität angegeben. Diese beruhen auf der IPTS-68. Bei Anwendung der ITS-90 wären die Gleichungen entsprechend zu modifizieren. Für praktische Anwendungen mit Anforderungen an die Genauigkeit der Wasserdichtebestimmung von $1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ können die Unterschiede vernachlässigt werden (vgl. Abb. 4).

Unter der **Salinität** SAL wird die Gesamtmasse gelöster Salze pro Masseinheit wässriger Lösung verstanden. Nach CHEN & MILLERO (1986) gilt bei Angabe der Dichte in g/cm³, t_{68} in °C, p_h in bar, SAL in g/kg

$$(3) \quad \rho_0 = \sum_{n=0}^6 (a_n \cdot t_{68}^n) \quad [\text{g/cm}^3]$$

sowie

$$(4) \quad \rho_w = (\rho_0 + \text{SAL} \cdot \sum_{n=0}^2 (b_n \cdot t_{68}^n)) \cdot (1 - p_h / K)^{-1} + \Delta \rho_{\text{GAS}} \quad [\text{g/cm}^3]$$

mit

$$(5) \quad K = \sum_{n=0}^4 (c_n \cdot t_{68}^n) + p_h \cdot \sum_{n=0}^2 (d_n \cdot t_{68}^n) + \text{SAL} \cdot (53,238 - 0,313 \cdot t_{68} + 0,005728 \cdot p_h) \quad [\text{bar}].$$

Für den **isobaren thermischen Raumausdehnungskoeffizienten**

$$(6) \quad \gamma = -\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

geben die Autoren folgende Beziehung an:

$$(7) \quad \gamma = 10^{-6} \cdot \left(\sum_{n=0}^5 (e_n \cdot t_{68}^n) + \text{SAL} \cdot \sum_{n=0}^2 (f_n \cdot t_{68}^n) + \rho_h \cdot \left(\sum_{n=0}^2 (g_n \cdot t_{68}^n) - 0,0046138 \cdot \text{SAL} \right) \right) \quad [^{\circ}\text{C}^{-1}].$$

Der **isotherme Kompressibilitätskoeffizient**

$$(8) \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

lässt sich nach CHEN & MILLERO (1986) mit Hilfe der Gleichung

$$(9) \quad \kappa = 10^{-6} \cdot \left(\sum_{n=0}^5 (h_n \cdot t_{68}^n) + \text{SAL} \cdot \sum_{n=0}^2 (i_n \cdot t_{68}^n) + \rho_h \cdot \left(\sum_{n=0}^2 (j_n \cdot t_{68}^n) + 3,685 \cdot 10^{-5} \cdot \text{SAL} \right) + 2,219 \cdot 10^{-6} \cdot \rho_h^2 \right)$$

[bar⁻¹] berechnen. Die Koeffizienten für die Formeln aus CHEN & MILLERO (1986) sind in Anl. 13 dargestellt.

Aus der Gleichung (6) ergibt sich der **isobare thermische Dichtegradient** zu

$$(10) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\gamma \cdot \rho \quad [\text{g/cm}^3/\text{K}].$$

Für den in CHEN & MILLERO (1986) betrachteten Temperaturbereich zeigt sich für reines gasfreies Wasser, dass von 0 °C bis rund 4 °C die Wasserdichte zunimmt und mit weiter steigenden Temperaturen wieder abnimmt (Abb. 5). Es sind nur minimale druckbedingte Unterschiede festzustellen. Der Temperatureinfluss wirkt sich besonders bei höheren Temperaturen deutlich auf die Wasserdichte aus. So hat bei 25 °C eine Temperaturerhöhung um 1 Grad eine Abnahme der Wasserdichte um $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ zur Folge.

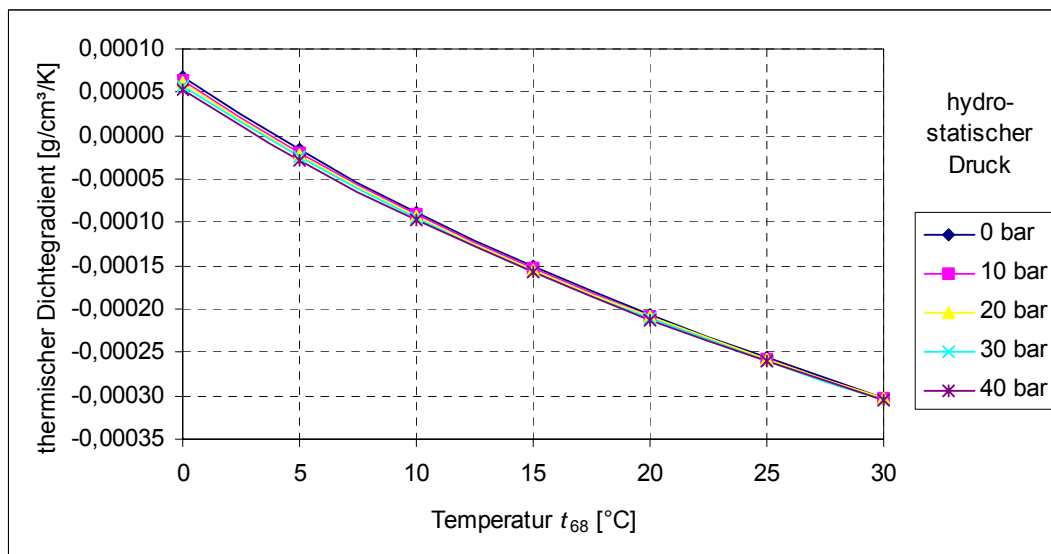


Abb. 5: Thermischer Dichtegradient von reinem, gasfreiem Wasser im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C bei hydrostatischen Drücken bis 40 bar

Analog lässt sich aus der Gleichung (8) der **isotherme barometrische Dichtegradient**

$$(11) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \kappa \cdot \rho \quad [\text{g/cm}^3/\text{bar}]$$

ableiten.

Die in CHEN & MILLERO (1986) auf Grundlage der IPTS-68 tabellierten Daten zeigen, dass der barometrische Dichtegradient positiv ist, mit zunehmender Temperatur geringfügig abnimmt und nur in geringem Maße vom Druck abhängt (Abb. 6). Der Maximalwert von $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3/\text{bar}$ wird für reines gasfreies Wasser im betrachteten Temperaturbereich (0 ... 30°C) bei 0 °C und einem hydrostatischen Druck von 0 bar (Wasserspiegelniveau) erreicht.

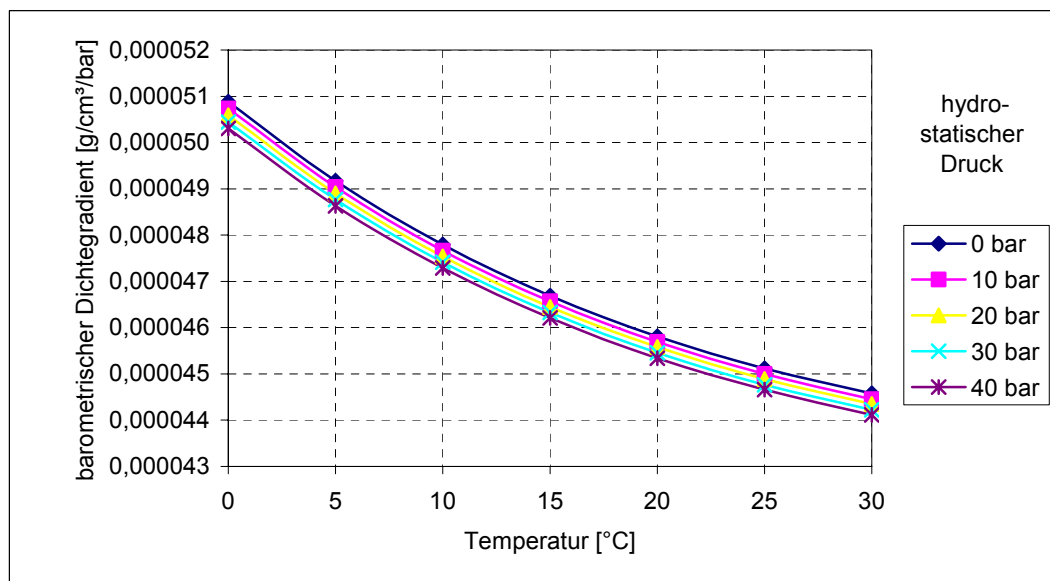


Abb. 6: Barometrischer Dichtegradient von reinem, gasfreiem Wasser bei Temperaturen von 0 bis 30 °C sowie hydrostatischen Drücken bis 40 bar

Aus dem Vergleich der für die barometrischen und thermischen Dichtegradienten reinen Wassers ermittelten Werte (Abb. 5 und Abb. 6) wird deutlich, dass sich Druckänderungen in deutlich geringerem Maße auf die Wasserdichte auswirken als Temperaturschwankungen.

4.1.2 Einfluss gelöster Salze auf die Dichte wässriger Lösungen

Der in CHEN & MILLERO (1986) entwickelte Formelapparat (Gleichungen (3) bis (9)) beruht auf früheren Untersuchungen dieser Autoren zu pVT -Eigenschaften von Meerwasser (CHEN & MILLERO 1976). In verschiedenen Arbeiten (u. a. CHEN & MILLERO 1977a und 1977b, MILLERO, LAWSON & GONZALEZ 1976, MILLERO 2000 und 2001) wird gezeigt, dass diese Gleichungen auch für Wässer mit geringeren Salinitäten (Seen, Flüsse, *Ästuare*) und anderer Ionenzusammensetzung angewendet werden können. Die Abweichungen berechneter Wasserdichten von entsprechenden Messwerten geben CHEN & MILLERO (1977a) und MILLERO (2000) mit $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ an.

Verfahren und Anwendungsbeispiele zur Berechnung der scheinbaren molaren Volumen von Ionen und Gasen im Wasser werden u. a. in MILLERO & EMMET (1976), MILLERO, LAWSON & GONZALEZ (1976) und MILLERO (2000) behandelt.

In Anlehnung an IMBODEN & WÜEST (1995) lässt sich der Einfluss von Wasserinhaltsstoffen auf die Wasser- bzw. Schlammichte unter Normaldruck mit Hilfe des **spezifischen Ausdehnungskoeffizienten** β entsprechend folgender Beziehungen beschreiben:

$$(12) \quad \rho_W = \rho_0 \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^I (\beta_i \cdot m_{m_i}) + \sum_{j=1}^m (\beta_j \cdot m_{m_j}) \right)$$

und

$$(13) \quad \rho_S = \rho_W + \rho_0 \cdot \sum_{k=1}^n (\beta_k \cdot m_{m_k}),$$

wobei I die Anzahl der gelösten Salze i, m die Anzahl der gelösten Gase j und n die Anzahl der suspendierten Feststoffe k ist.

Für ausgewählte Wasserinhaltsstoffe sind in IMBODEN & WÜEST (1995) die spezifischen Ausdehnungskoeffizienten tabelliert (Anl. 14). Auf eine mögliche Abhängigkeit dieser Koeffizienten von der Konzentration des jeweiligen Stoffes und der Gesamtmineralisation wird dabei nicht Bezug genommen.

Die aus den gelösten Salzen resultierende Dichteänderung des Wassers $\Delta\rho_{\text{SAL}}$ ergibt sich zu

$$(14) \quad \Delta\rho_{\text{SAL}} = \rho_0 \cdot \sum_{i=1}^I (\beta_i \cdot m_{m_i}).$$

Der spezifische Ausdehnungskoeffizient β_i wird in Anlehnung an IMBODEN & WÜEST (1995) durch die Gleichung

$$(15) \quad \beta_i = \frac{1}{\rho_W} \cdot \left(\frac{\partial \rho_W}{\partial m_{m_i=x}} \right)_{T, p, m_{m_j}, m_{m_{j \neq x}}}$$

definiert.

Für Wasser mit relativ konstanter chemischer Zusammensetzung kann die Wasserdichte mit Hilfe eines einzelnen spezifischen Ausdehnungskoeffizienten, dem **Salinitätskoeffizienten** β_{SAL} , beschrieben werden, soweit dieser aus Experimenten oder Berechnungen bekannt ist. Es gilt

$$(16) \quad \rho_W = \rho_{\text{pur}} + \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}$$

mit

$$(17) \quad \beta_{\text{SAL}} = \frac{1}{\rho_W} \cdot \left(\frac{\partial \rho_W}{\partial \text{SAL}} \right)_{T, p}.$$

Aus den Gleichungen (4) und (16) kann für β_{SAL} folgende Beziehung (für Normaldruck) hergeleitet werden:

$$(18) \quad \beta_{\text{SAL}} = \frac{\sum_{n=0}^2 (b_n \cdot t_{68}^n)}{\rho_0}.$$

Die Temperaturabhängigkeit von β_{SAL} bei Normaldruck ist in der Abb. 7 dargestellt. Der Salinitätskoeffizient fällt im Temperaturbereich 0 ... 30 °C von rund $0,82 \cdot 10^{-3}$ kg/g auf $0,75 \cdot 10^{-3}$ kg/g.

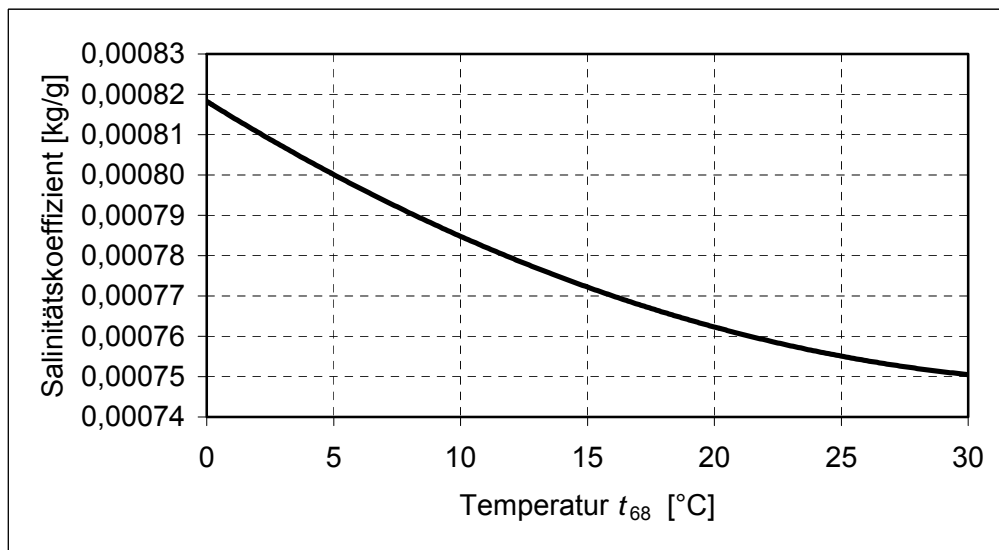


Abb. 7: Salinitätskoeffizient β_{SAL} im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C bei Normaldruck

Die sich aus der Gleichung (4) bzw. den Gleichungen (16) und (18) ergebenden Wasserdichten ρ_w unter Normaldruck sind für den Salinitätsbereich, der für die Grubenwasserreinigungsanlagen in der Lausitz typisch ist, in der Abb. 8 dargestellt.

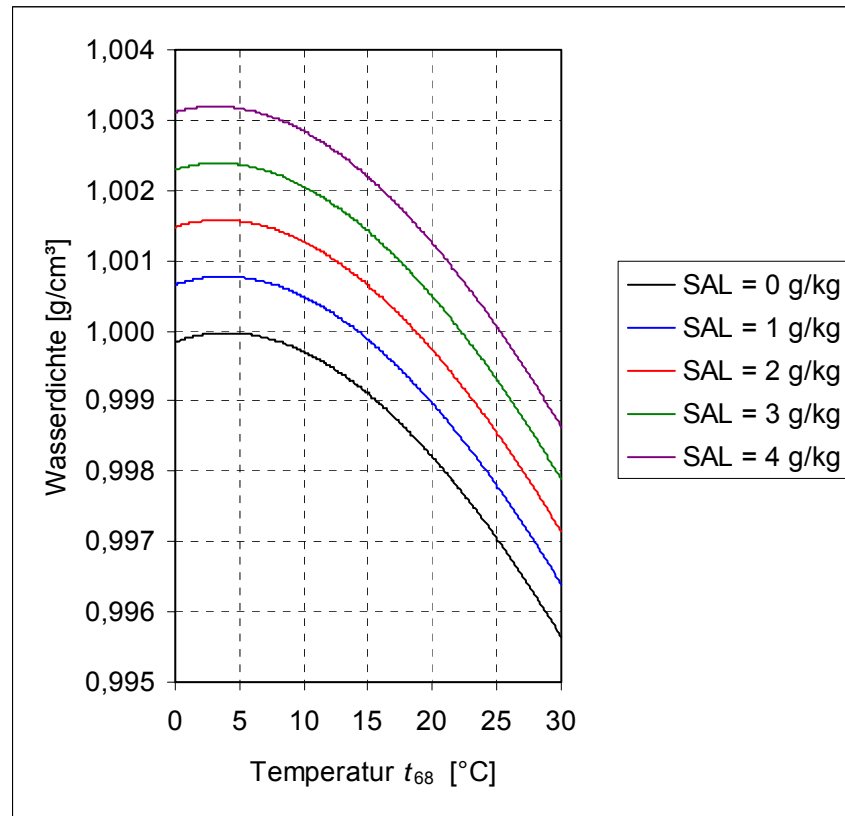


Abb. 8: Wasserdichte ρ_W im Salinitätsbereich bis 4 g/kg bei Normaldruck (nach CHEN & MILLERO 1986)

Die maximale Wasserdichteänderung im Salinitätsbereich von 0 ... 4 g/kg beträgt temperaturabhängig zwischen 0,0030 und 0,0033 g/cm³. Der Einfluss gelöster Salze auf die Wasserdichte ist damit sowohl für Betrachtungen wässriger Lösungen als auch für die Schlamm-dichte relevant.

4.1.3 Einfluss gelöster Gase auf die Wasserdichte

In Wasser gelöste **Luft** hat eine Verringerung der Wasserdichte zur Folge. Für den Temperaturbereich von 0 ... 25 °C gibt BIGNELL (1983), zitiert in BETTIN & SPIEWECK (1990), folgende Beziehung für den Dichteunterschied zwischen luftgesättigtem und luftfreiem Wasser bei Normaldruck an:

$$(19) \quad \Delta\rho_{\text{Luft}} = (-4,612 + 0,106 \cdot t \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot 10^{-3} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Die Dichtedifferenz zwischen luftgesättigtem und luftfreiem Wasser nimmt bei steigender Temperatur linear ab (Abb. 9). Die Ursache dafür ist die zurückgehende Löslichkeit der Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Argon).

Der Einfluss gelöster Gase der Luft auf die Wasserdichte ist bei niedrigen Temperaturen am höchsten. Die Wasserdichte verringert sich durch gelöste Luft bei 0°C um rund $4,6 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ (BIGNELL 1983).

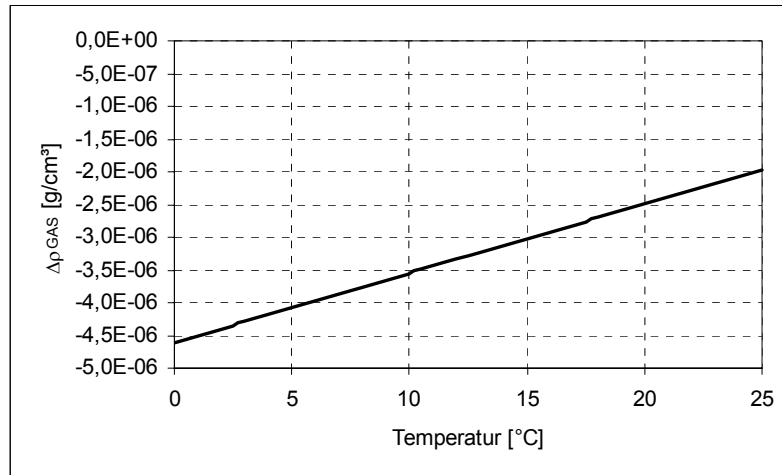


Abb. 9: Differenz zwischen der Dichte luftgesättigten und luftfreien Wassers unter Normaldruck
(nach BIGNELL 1983)

MILLERO & EMMET (1976) haben bei ihren Experimenten zum Einfluss gelöster Luft auf die Wasserdichte geringfügig geringere Dichtedifferenzen festgestellt. Sie beziffern die Dichtedifferenz zwischen luftgesättigtem Wasser und luftfreiem Wasser im Temperaturbereich von 0 ... 30 °C mit etwa $-3,5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ bis $-1,8 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. Die Autoren verweisen darauf, dass das scheinbare molare Volumen $V_{\text{mol}}^{\#}$ von Luft in Wasser praktisch unabhängig von der Sättigungskonzentration und der Temperatur im Bereich von 0 ... 30 °C ist. Sie schätzen auch den Einfluss der höheren Ionenstärke bei mineralisierten Wässern als vernachlässigbar ein und geben für reines und mineralisiertes Wasser folgende Gleichung zur näherungsweisen Berechnung der Dichtedifferenz zwischen gasfreiem und luftgesättigtem Wasser an:

$$(20) \quad \Delta\rho_{\text{Luft}} \approx -2,6 \cdot 10^{-3} \cdot C_n$$

mit $\Delta\rho_{\text{Luft}}$ in g/cm^3 und der Stoffmengenkonzentration C_n von Luft (O_2 , N_2 , Ar , CO_2) im Wasser in mol/l .

Aus der Gleichung (12) nach IMBODEN & WÜEST (1995) ergibt sich für die aus gelösten Gasen resultierende Dichteänderung $\Delta\rho_{\text{GAS}} = \rho_{\text{pur}} - \rho_0$ bei Normaldruck folgende Beziehung:

$$(21) \quad \Delta\rho_{\text{GAS}} = \rho_0 \cdot \sum_{j=1}^m (\beta_j \cdot m_{mj})$$

wobei der spezifische Ausdehnungskoeffizient durch

$$(22) \quad \beta_j = \frac{1}{\rho_w} \cdot \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial m_{mj=x}} \right)_{T, p, m_{m1}, m_{m2}, \dots, m_{mj \neq x}}$$

definiert ist.

Der in IMBODEN & WÜEST (1995) angegebene spezifische Ausdehnungskoeffizient für **Kohlendioxid** von $\beta_j = 0,273 \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}$ (bei 25 °C) zeigt, dass das mit Wasser reagierende Kohlendioxid eine Erhöhung der Dichte der wässrigen Lösung zur Folge hat, während gelöste Luft als Gasgemisch mit $\beta_j = -0,09 \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}$ eine Dichteabnahme bewirkt.

4.1.4 Einfluss suspendierter Feststoffe auf die Schlammdichte

Der Einfluss suspendierter Partikel auf die Schlammdichte hängt vom Feststoffgehalt, von der Art der Feststoffe sowie von der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Feststoffdichten ab.

Die **Druckabhängigkeit** der Feststoffdichten lässt sich prinzipiell mit Hilfe des isothermen kubischen Kompressibilitätskoeffizienten κ (vgl. Gleichung (8)) beschreiben. Für feste Minerale liegt κ in der Größenordnung von 10^{-11} Pa^{-1} (BUSCH, LUCKNER & TIEMER 1993). Demnach steigt die Feststoffdichte bei Erhöhung des hydrostatischen Drucks von 0 Pa auf 10^6 Pa (entspricht Wassertiefen bis rund 100 m) um weniger als $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Für Betrachtungen von GWRA und flachen Tagebauseen (Wassertiefen bis ca. 50 m) ist die Druckabhängigkeit der Feststoffdichten im Hinblick auf die Schlammdichte eine vernachlässigbare Größe.

Bei **Temperaturerhöhung** reagieren feste Stoffe bis auf wenige Ausnahmen mit Volumenausdehnung bzw. Dichteverringern. Die thermische Ausdehnung ist mineraltypisch und in vielen Fällen anisotrop, d. h. richtungsabhängig. Dabei kann in bestimmte Raumrichtungen der **thermische Längenausdehnungskoeffizient** α positiv sein, während er in andere Richtungen negativ ist. Generell gilt, dass der lineare Ausdehnungskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt (UNIMETER 2005).

Bei Calcit überwiegt nach RÖSLER (1979) die positive Ausdehnung in Richtung einer Achse ($24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gegenüber den negativen Ausdehnungen in den beiden anderen kristallographischen Achsen ($-5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Für Quarz gibt er Werte von $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entlang der Hauptachse und $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entlang der beiden anderen, senkrecht dazu stehenden Achsen an. ARNDT (1980) weist für den Längenausdehnungskoeffizienten von Gips einen Wert von $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aus, während für Aragonit in UNIMETER (2005) $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für die drei kristallographischen Achsen aufgeführt werden.

Nach STROPPE (1999) besteht zwischen dem thermischen Längenausdehnungskoeffizienten

$$(23) \quad \alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad [\text{K}^{-1}]$$

und für den **thermischen Raumausdehnungskoeffizienten** γ die Beziehung

$$(24) \quad \gamma \approx 3 \cdot \alpha.$$

Aus den Angaben zu thermischen Längenausdehnungskoeffizienten können damit näherungsweise thermische Raumausdehnungskoeffizienten abgeleitet werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese bei Anisotropie auch von der Kornform abhängen und mit Zunahme der Temperatur ansteigen. Für Quarz ist $\gamma \approx 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, für Calcit rund $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, für Gips $\approx 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und für Aragonit $\approx 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Insgesamt ist der thermische Raumausdehnungskoeffizient von Mineralen bis zu etwa einer Größenordnung kleiner als der von Wasser, den ARNDT (1980) bei 20°C mit $\gamma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ angibt.

Die Feststoffdichte bei der Temperatur T_2 kann bei bekanntem Raumausdehnungskoeffizienten und bekannter Dichte bei T_1 nach folgender Gleichung berechnet werden (STROPPE 1999):

$$(25) \quad \rho_{F T_2} = \rho_{F T_1} / (1 + \gamma \cdot (T_2 - T_1)).$$

In der Literatur werden die Dichten fester Minerale meist mit ein bis drei Nachkommastellen [g/cm³] angegeben. Für phasenanalytische Betrachtungen zu den Eisenhydroxidschlämmen ist das ausreichend. In der Anl. 15 sind Dichten für ausgewählte Minerale aufgeführt, die im Zusammenhang mit eisenhaltigen Schlämmen im Braunkohlebergbau eine Rolle spielen können.

Unter Annahme eines konstanten, mittleren Wertes von $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ für den thermischen Raumausdehnungskoeffizienten von Mineralen im Temperaturbereich von 0 ... 30 °C ergeben sich für den thermischen Dichtegradienten Werte um $10^{-4} \text{ g/cm}^3/\text{K}$.

Temperaturverschiebungen im Arbeitsbereich von 0 ... 30 °C führen zu Änderungen der Feststoffdichten in der dritten oder vierten Nachkommastelle. Insbesondere bei höheren Feststoffgehalten kann sich die Temperaturabhängigkeit der Feststoffdichten signifikant auf die Schlammdichte auswirken.

Nach IMBODEN & WÜEST (1995) (vgl. Gleichung (13)) ergibt sich die aus den suspendierten Feststoffen resultierende **Schlammdichteänderung** $\Delta \rho_F$ zu

$$(26) \quad \Delta \rho_F = \rho_0 \cdot \sum_{k=1}^n (\beta_k \cdot m_{m_k}).$$

Für den **spezifischen Ausdehnungskoeffizienten** β_k gilt

$$(27) \quad \beta_k = \frac{1}{\rho_s} \cdot \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial m_{m_k=x}} \right)_{T, \rho, \rho_W, m_{m_k \neq x}}.$$

Für suspendierte Feststoffe mit einer Reindichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$, das entspricht der Dichte von Quarz, einem der häufigsten Minerale in Lockersedimenten, geben IMBODEN & WÜEST (1995) einen spezifischen Ausdehnungskoeffizienten von $\beta_k = 0,623 \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}$ bei 25 °C an.

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem Schlammwasser keine Volumeneffekte zur Folge haben, lässt sich für jede Feststoffdichte der spezifische Ausdehnungskoeffizient β_k berechnen. Diese Größe ist eine Funktion der Temperatur, der Salinität, des Feststoffgehaltes des Schlammes und Druckes.

Definiert man für die Feststoffe im Schlamm einen gemeinsamen **Feststoff-Ausdehnungskoeffizienten** β_F als

$$(28) \quad \beta_F = \frac{\sum_{k=1}^n (\beta_k \cdot m_{m_k})}{\sum_{k=1}^n m_{m_k}}$$

und berechnet die Schlammdichte mit Hilfe der Gleichung

$$(29) \quad \rho_S = \frac{m_S}{\frac{m_F}{\rho_F} + \frac{m_W}{\rho_W}},$$

wobei ρ_F vorgegeben oder nach Gleichung (25) berechnet und ρ_W nach Gleichung (4) ermittelt werden kann, lässt sich dieser Koeffizient folgendermaßen bestimmen:

$$(30) \quad \beta_F = \frac{\rho_S - \rho_{\text{pur}} - \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}}{\rho_0 \cdot (m_F/m_S)} \approx \frac{\rho_S - \rho_0(1 + \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL})}{\rho_0 \cdot \text{FG}_S}.$$

Die Größe β_{SAL} ergibt sich aus Gleichung (18) und ρ_0 aus Gleichung (3).

Bei Normaldruck unter Annahme eines konstanten Raumausdehnungskoeffizienten $\gamma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich 0 ... 30 °C zeigt sich, dass β_F v. a. von der Feststoffdichte und dem Feststoffgehalt abhängt (Anl. 16). Mit zunehmenden Feststoffgehalten der Schlämme nimmt der Feststoff-Ausdehnungskoeffizient β_F zu. Die Abhängigkeit von der Temperatur und der Salinität des Schlammwassers ist in den relevanten Bereichen mit $\Delta\beta_F < 2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/g}$ gering.

Die Lösung der Gleichung (29) auf der Grundlage analytisch ermittelter Kennwerte nach

$$(31) \quad \rho_S \approx \frac{1}{\frac{1 - \frac{\text{WG}}{1 - \text{SAL}}}{\rho_F} + \frac{\frac{\text{WG}}{1 - \text{SAL}}}{\rho_W}} \approx \frac{1}{\frac{\text{FG}_S}{\rho_F} + \frac{1 - \text{FG}_S}{\rho_W}}$$

zeigt, dass die Schlammichte bei relativ gering mineralisierten Schlammwässern vor allem von der Feststoffdichte und dem Feststoffgehalt abhängt (Abb. 10 und Anl. 17). Bei Dünnschlämmen wird die Schlammichte mit abnehmenden Feststoffgehalten zunehmend durch die Salinität des Schlammwassers geprägt (Anl. 18).

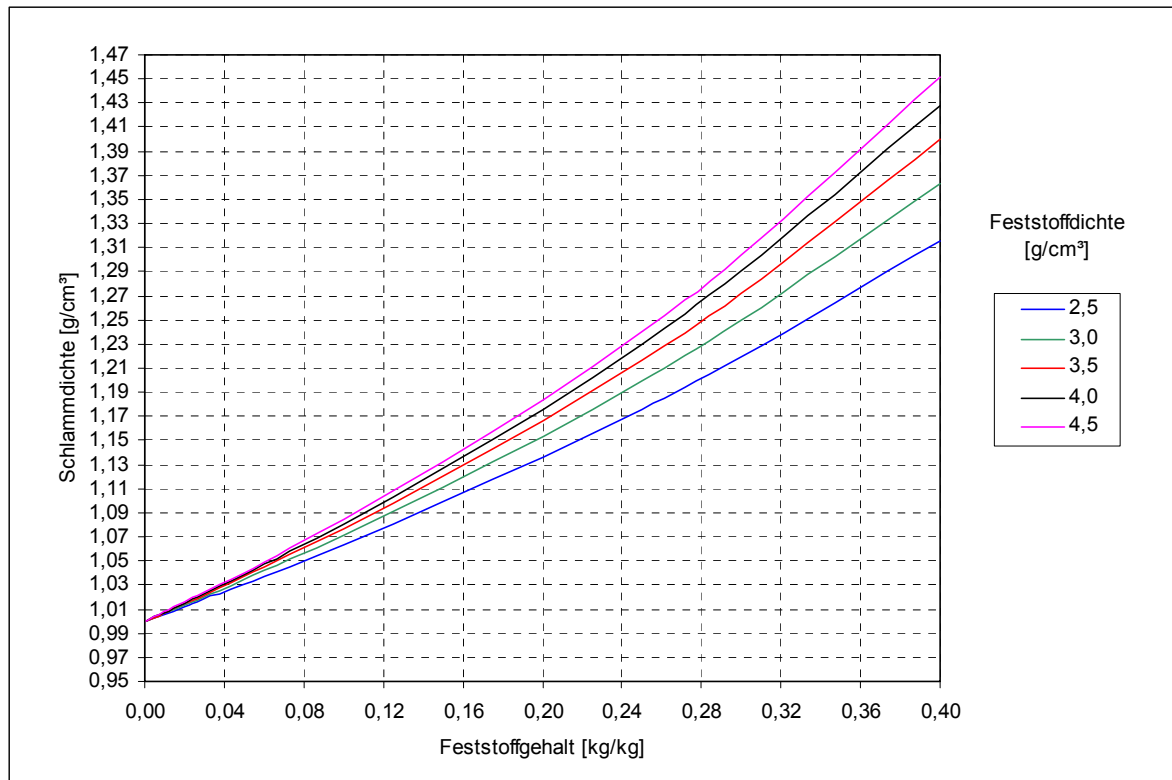


Abb. 10: Die Schlamm-dichte als Funktion des Feststoffgehaltes und der Feststoffdichte (Berechnung für SAL = 2 g/kg, Normaldruck und $t = 20\text{ °C}$)

4.1.5 Zusammenhang zwischen Salinität und Wasserdichte

Ein Problem bei der Nutzung der Gleichungen von CHEN & MILLERO (1986) und IMBODEN & WÜEST (1995) zur Berechnung der Wasserdichte ergibt sich aus der Angabe der Salinität SAL bzw. der Masseanteile m_m für die verschiedenen Wasserinhaltsstoffe in g/kg, kg/kg etc. Laborverfahren basieren üblicherweise auf der Vorlage eines bestimmten Volumens. Zur Umrechnung der gemessenen Massekonzentrationen C_m [kg/m³] auf Masseanteile m_m [kg/kg] wird die Wasserdichte ρ_w benötigt:

$$(32) \quad m_m = \frac{C_m}{\rho_w}.$$

Analog erfolgt bei bekannter Dichte des Schlammwassers die Umrechnung der volumenbezogenen Salinität SAL_v in die Salinität SAL als Masseanteil.

In Abb. 11 wird für Normaldruck dargestellt, wie stark sich der Betrag der Salinität SAL_v als Massekonzentration (g/l) von der entsprechenden Salinität SAL als Masseanteil (g/kg) unterscheidet.

Für den interessierenden Salinitäts- und Temperaturbereich beträgt konzentrations- und temperaturabhängig der Unterschied weniger als $\pm 0,4\%$ und liegt damit i. d. R. im Bereich der Genauigkeit der Angaben chemischer Analysen. Beispielsweise werden bei der ionenchromatographischen Bestimmung von Sulfat nach DIN EN ISO 10304 (PERINORM 2005) die Analysenergebnisse mit 3 signifikanten Stellen angegeben, woraus sich Abweichungen von der tatsächlichen Konzentration bis 0,5 % ergeben.

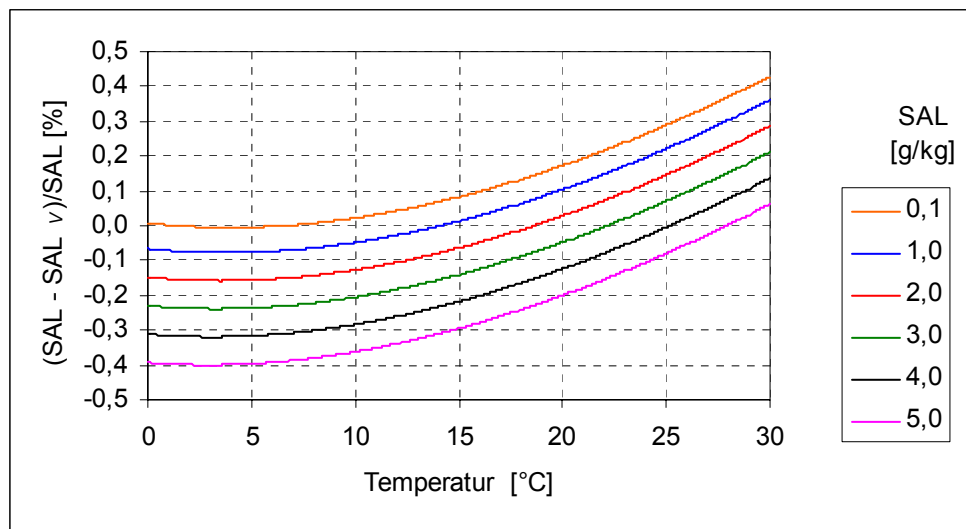


Abb. 11: Prozentuale Abweichung der volumenbezogenen Salinität SAL_v als Massekonzentration von der Salinität SAL als Masseanteil

Der Berechnung der Salinität aus der Wasserdichte sind durch die Analysengenauigkeit Grenzen gesetzt. Ein Fehler von $0,0001 \text{ g/cm}^3$ bei der Angabe der Schlammwasserdichte entspricht im Temperaturbereich von $0 \dots 30 \text{ °C}$ einem Änderungsbetrag von $0,122 \text{ g/kg}$ bis $0,133 \text{ g/kg}$ bei der Salinität (Abb. 12).

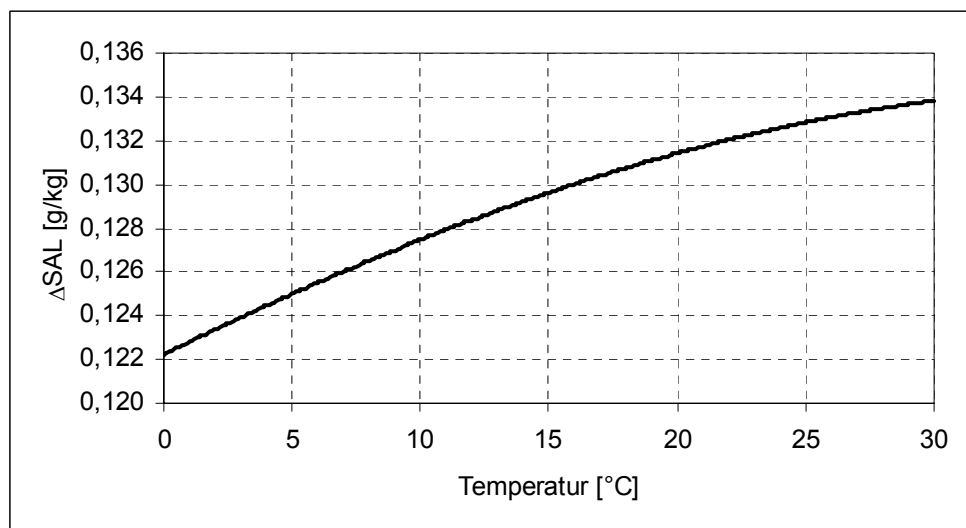


Abb. 12: Änderungsbetrag der Salinität der einer Änderung der Dichte des Schlammwassers um $0,0001 \text{ g/cm}^3$ entspricht

Die Berechnung der Salinität aus der analytisch ermittelten Wasserdichte ist vor allem bei schwächer mineralisierten Wässern mit einem erheblichen relativen Fehler behaftet. Auf der Grundlage präziser Dichtebestimmungen der Schlammwässer sind derartige Berechnungen geeignet, die chemischen Analysen auf Plausibilität zu prüfen.

4.2 Grundlagen des mineralogischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand

4.2.1 Klassifizierung von eisenhaltigen Schlämmen im Braunkohlebergbau

Im Auftrag der Vattenfall Europe AG wurden in den vergangenen Jahren in mehreren Phasen Untersuchungen zu den in ihren Lausitzer GWRA anfallenden Schlämmen durchgeführt. Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten war die Erkenntnis, dass sich die visuell sehr ähnlichen Suspensionen hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften erheblich unterscheiden. Die teilweise sehr hohen Carbonatanteile haben sich als ein wichtiges Klassifizierungsmerkmal erwiesen. Im Ergebnis der Arbeiten wurde das in Tab. 2 dargestellte Gliederungsschema entwickelt.

Tab. 2: Gliederung der Schlämme aus Lausitzer GWRA
(nach UHLMANN et al. 2004)

Schlamm		Eigenschaften
Carbonatschlämme und dominant carbonathaltige Mischschlämme		$\text{CaCO}_3 \geq 30 \text{ Ma.-% TR}$ unterschiedlich eisenhaltig
neutrale Eisenhydroxidschlämme	unterschiedlich carbonathaltig	$\text{CaCO}_3 \approx 5 \dots 20 \text{ Ma.-% TR}$
	carbonatarm bis carbonatfrei	$\text{CaCO}_3 \leq 3 \text{ Ma.-% TR}$ $\text{Fe} \approx 35 \dots 45 \text{ Ma.-% TR}$
saure Schwertmannschlämme		$\text{pH} < 3$, $\text{S} \geq 2 \text{ Ma.-% TR}$, kein Carbonat
mineralische, asche- und kohlehaltige Schlämme		lösliches Fe und Ca untergeordnet

Eisenhydroxidschlämme entstehen in großen Mengen bei der Behandlung von eisenhaltigen Sumpfungs wässern in Grubenwasserreinigungsanlagen aber auch bei der Einleitung von bergbaulich beeinflusstem Grundwasser in die Vorflut. In den GWRA werden häufig CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Flockungsmittel in Trockendosierung bzw. als Kalkmilch eingesetzt. Die Eisenoxidation und Flockung erfolgt bei $\text{pH} \approx 7,5 \dots 8,5$. Die Flockenbildung und Sedimentation kann durch den Einsatz von Flockungshilfsmitteln beschleunigt werden. Bei hohen Eisen(II)gehalten des Zulaufwassers ist ggf. eine Belüftung des Rohwassers erforderlich. In Abhängigkeit vom Calcium- und Kohlensäuregehalt des behandelten Wassers findet eine Teilentcarbonisierung unter Bildung von Calcit statt (UHLMANN et al. 2004). Bei entsprechend hohen Carbonatgehalten wird von **Carbonatschlämmen** und **dominant carbonathaltigen Mischschlämmen** gesprochen.

Schwertmannit fällt spontan aus pH-sauren, eisen- und sulfathaltigen Wässern aus. Obwohl das Mineral weit verbreitet ist, sind natürliche Vorkommen selten. Häufig wird es dagegen in Gräben und Rohrleitungen beobachtet, die Sumpfungswasser ableiten (Abb. 13). In einer Versuchsanlage auf der Hochkippe des Tagebaues Nochten wurde versucht, gezielt die Bildung von **Schwertmannit** in einer ersten Reinigungsstufe zur Enteisung zu nutzen.

Unter **mineralischen, asche- und kohlehaltigen Schlämmen** werden Suspensionen verstanden, die aus diesen Komponenten, einzeln oder in Kombination, zusammengesetzt sind. Bei ihrer Entstehung spielen Mineralneubildungen eine untergeordnete Rolle. Sie enthalten entsprechend geringe Anteile an löslichem Eisen und Calcium. Beispiele sind die in vergleichsweise geringen Mengen in den Absetzbecken der GWRA Klein Buckow und Briesnig anfallenden Sedimente. Aufgrund der nach 1990 deutlich zurückgegangenen

Brikettierung und Verstromung von Braunkohle spielen Verspülungen von Asche- und Kohletrübe eine immer geringere Rolle. Durch den Eintrag klastischen Materials können sich v. a. in Tagebauseen mineralische Schlämme ablagern. Meist handelt es sich dabei um Mischsedimente mit sauren oder neutralen Eisenschlämmen.



Abb. 13: Ablagerungen von Schwertmannit im Lüftungs- und Kontrollschacht der GFK-Rohrleitung für die Ableitung von Grubenwasser des Tagebaues Nochten zur GWRA Schwarze Pumpe
(aus UHLMANN & ARNOLD 2003)

Durch UHLMANN & BÜTTCHER (2002) wurden Betrachtungen zur Systematisierung der in den **Sedimenten von Tagebauseen** ablaufenden Prozesse angestellt. In diesem Zusammenhang ist ein Klassifizierungsschema entwickelt worden, bei dem die Sedimente von Tagebauseen einerseits hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung und andererseits nach ihrer Herkunft unterschieden werden. Nach der Herkunft der Sedimente nahmen die Autoren eine Unterteilung in *allochthon* und *autochthon* vor. Bezüglich der stofflichen Zusammensetzung wurden klastische und organogene Sedimente sowie Eisenablagerungen ausgehalten.

Reine Sedimente in dieser Form sind für Tagebauseen eher untypisch. In der Praxis treten Kombinationen unterschiedlicher Anteile von klastischen Partikeln, organischem Material und Eisenverbindungen auf. Häufig bilden autochthone Bestandteile Gemische mit allochthonem Fremdmaterial. In den vergangenen Jahrzehnten wurden als fremdbürtige Bestandteile Kraftwerksasche, Rotschlamm aus der Aluminiumproduktion, Kohletrübe aus der Brikettierung, kommunale Abwässer, Eisenhydroxidschlamm aus GWRA, Neutralisationsmittel (z. B. Carbokalk, gebrannter Dolomit) in Lausitzer Tagebauseen eingebracht. In jüngerer Zeit hat sich das Stoffspektrum deutlich reduziert. In bestimmte Tagebauseen wird weiterhin EHS eingeleitet. Des Weiteren gelangen die im Flutungswasser aus GWRA oder Fließgewässern enthaltenen Schwebstoffe in die Standgewässer. Als Sonderfall ist das Umwälzen und die anschließende Resedimentation von nicht verbrauchten Neutralisierungsmitteln (Kraftwerksasche, Carbonate) aus Seesedimenten anzusehen. Derartige Maß-

nahmen wurden in den vergangenen Jahren im Tagebausee Burghammer und im Geierswalder See (ehemaliger Tagebau Koschen) realisiert.

Mit geringfügigen Veränderungen im Vergleich zu UHLMANN & BÜTTCHER (2002) ergibt sich das in der folgenden Tabelle dargestellte Klassifikationsschema für Sedimente der Lausitzer Tagebauseen.

Tab. 3: Gliederung der Sedimente von Tagebauseen nach Herkunft und stofflichen Eigenschaften
(verändert nach UHLMANN & BÜTTCHER 2002)

stoffliche Differenzierung der Sedimente		Herkunft der Sedimente	
		autochthon	allochthon
Kombinationen	klastische Sedimente	Kippensedimente sowie anstehendes quartäres und tertiäres Lockergestein; Eintrag durch Rutschungen, Abschlammung, Einwehung	in die Tagebaue verbrachtes und in Tagebauseen eingespültes Material, wie z. B. Kraftwerksasche
	Eisenablagerungen	aus dem sauren Restseewasser spontan und induziert ausgefällte Eisenverbindungen, meist ohne Carbonatanteile	eingespülte Eisenhydroxidschlämme der Grubenwasseraufbereitung; häufig mit Carbonatanteilen
	organogene Sedimente	neu gebildetes organisches Material; wegen der niedrigen Primärproduktion in den Tagebauseen meist sehr geringe Anteile an Phyto- und Zooplankton; überschwemmte Makrophytengürtel, Gras, Bäume, eingewehtes Laub etc.	in die Tagebaue verbrachtes und in Tagebauseen eingespültes organisches Material, wie z. B. kommunale Abwässer

Die in Tab. 2 und Tab. 3 dargestellten Klassifikationen repräsentieren mit den GWRA und Tagebauseen zwei wichtige Bildungsräume von Schlämmen im Lausitzer Braunkohlebergbau.

4.2.2 Mineralogische Zusammensetzung eisenhaltiger Schlämme

Aufgrund der weltweiten Problematik saurer Bergbauwässer existiert eine große Zahl von Publikationen, die Fragen der Bildung von Festphasen unter den unterschiedlichsten Bedingungen behandeln.

Unter oxischen Verhältnissen werden AMD durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet. Das Eisen liegt überwiegend als Fe(III) vor und kann in Form unterschiedlicher Eisenminerale spontan ausfallen. BIGHAM, SCHWERTMANN & PFAB (1996) untersuchten Mineralausfällungen, die im Labor unter Bedingungen erzeugt wurden, die repräsentativ für AMD sind. Dazu wurden Lösungen 0,1-molaren $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bei 24 °C und pH-Werten von 2,3, 2,6, 3,0, 3,3 sowie 3,6 in einem Bioreaktor im Beisein von *Thiobacillus ferrooxidans* oxidiert. Es zeigte sich, dass **Schwertmannit** $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ die dominierende Mineralphase in den Ausfällungen war (Abb. 14). Bei pH = 3,0 bildete sich ausschließlich Schwertmannit. Der Anteil von **Jarosit** $(\text{H},\text{Na},\text{K})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ nahm mit abnehmendem pH-Wert zu, während

Goethit α -FeOOH bei pH-Werten von 3,3 und 3,6 auftrat. Die Autoren sahen den Goethit als direktes Produkt der Hydrolyse von Eisen(III) an.

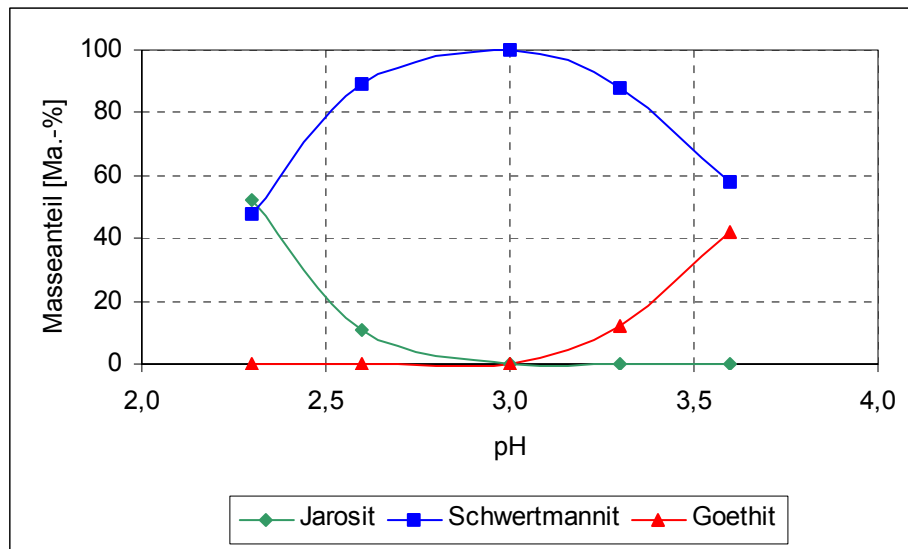


Abb. 14: Phasenzusammensetzung der Ausfällungen künstlich erzeugter AMD bei mikrobiologisch katalysierter Oxidation (nach BIGHAM, SCHWERTMANN & PFAB 1996)

Das Schema der pH-abhängigen Bildung dieser Eisenminerale wurde durch SCHWERTMANN & FOJT (1995) sowie SCHWERTMANN, BIGHAM & MURAD (1996) auch in natürlichen, anthropogen unbeeinflussten Fließgewässern nachgewiesen. Als ein Beispiel führen sie den Röttbach in den Zillertaler Alpen an, der in pyrithaltigen Schiefern entspringt. Durch einmündende Süßwasserbäche erfährt der Röttbach eine allmähliche Anhebung des pH-Wertes von $\text{pH} \approx 2,5$ auf über 4. Mit diesem Prozess geht eine sequentielle Ausfällung von Jarosit, Schwertmannit und Goethit einher.

BIGHAM, CARLSON & MURAD (1994) geben für den geochemischen Prozess der **Schwertmannit**fällung als optimale Bedingungen einen pH-Bereich von 3,0 bis 4,5 sowie eine Sulfatkonzentration zwischen 1000 mg/l und 3000 mg/l an. Sie schlagen als allgemeine Formel für Schwertmannit $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $16 - y = 2 \cdot z$ und $2,0 \leq z \leq 3,5$ vor. Die Autoren verweisen darauf, dass bei Untersuchungen molare Fe/S Verhältnisse zwischen 4,7 und 8,3 beobachtet wurden. Die chemischen Analysen wiesen zudem geringe Anteile von CO_2 im Schwertmannit aus.

In SCHWERTMANN et al. (1998) wird festgestellt, dass die Bildung des Schwertmannits auf rein abiotischem Weg erfolgt. Der Einfluss des Bakteriums *Thiobacillus ferrooxidans* beschränkt sich auf eine mögliche Beförderung der Oxidation des Eisen(II). Die Autoren verweisen auf erste Nachweise des Minerals Schwertmannit in Grubenwässern des Lausitzer Braunkohlereviers.

Durch UHLMANN & ARNOLD (2003) wurde **Schwertmannit** als Hauptbestandteil von Inkrustierungen in Rohrleitungen zur Ableitung von Grubenwasser des Tagebaues Nochten beschrieben. Der Nachweis erfolgte durch eine Kombination chemischer und

mineralogischer Untersuchungsverfahren (u. a. RFA, REM/EDX, FTIR, TG, DTA). Das Mineral Schwertmannit ist dort teilweise mit **Goethit** vergesellschaftet. Der Goethit wurde als ein Alterungsprodukt des Schwertmannit interpretiert. Den Autoren gelang die Abschätzung einer Gleichgewichtskonstante für Schwertmannit auf der Grundlage chemischer Analysen dieser Sumpfungsässer mit $\log K \approx 18,2 \pm 1,1$. Die Schwertmannitbildung findet in diesem Ableitungssystem im pH-Bereich von etwa 2,8 bis 4,5 und bei pe-Werten zwischen rund 7 und 12 statt. Der Sulfatgehalt der Wässer liegt bei 800 ... 1000 mg/l. Es wurde nachgewiesen, dass die Schwertmannitfällung unter den dort herrschenden spezifischen Bedingungen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Nach ARNOLD & UHLMANN (2002) verzögern niedrige Temperaturen im Winterhalbjahr die Oxidation des Eisen(II) und damit die Bildung von Schwertmannit. Unter sommerlichen Bedingungen kann die Sauerstoffnachlieferung zum limitierenden Faktor werden.

Mineralausfällungen aus eisenhaltigen **pH-neutralen und alkalischen Bergbauwässern** (Neutral/Alkaline Mine Drainage ... NAMD) im Kohlebergbau in Pennsylvania wurden durch DIETZ & DEMPSEY (2002) mineralogisch charakterisiert. Die Autoren führten Untersuchungen zur Steigerung der Fe(II)-Oxidation in alkalisch vorkonditionierten Bergbauwässern nach Passage einer anoxischen Kalksteindrainage (Anoxic Limestone Drain ... ALD) durch. Die gebildeten Fe(III)-Feststoffe konnten mittels Mößbauerspektroskopie als **Ferrihydrit** identifiziert werden. Neben der homogenen Oxidation gelöster Fe(II)-Spezies wie Fe^{2+} , FeOH^+ , Fe(OH)_2^0 wurde die Rolle der heterogenen Oxidation an Ferrihydrit adsorbierten Fe(II) bei diesem Prozess demonstriert. Die Erhöhung der Oxidationsrate von Fe(II) auch bei relativ geringen pH-Werten von pH = 6 ... 7 ist auf die katalytische Wirkung der zugegebenen Fe(III)-Flocken zurückgeführt worden. Die mittlere Größe der Ferrihydritpartikel wurde mit 3,61 µm angegeben. Der Feststoffgehalt der abgesetzten Schlämme konnte durch die Methode der Zirkulation von Fe(III)-Flocken signifikant auf über 20 % erhöht werden. Die Zahl der starken Bindungsplätze wurde mit 0,2 ... 0,35 Plätze pro nm² Oberfläche angegeben.

Die theoretische Zusammensetzung des Ferrihydrits ist Fe(OH)_3 mit einem Molverhältnis O/Fe von 3. Eine exakte Formel für Ferrihydrit aus Naturräumen und technischen Anlagen konnte bisher nicht aufgestellt werden (CORNELL & SCHWERTMANN 2003). Wesentliche Probleme sind die präzise Unterscheidung der OH-Gruppen und des H₂O im Kristallgitter vom adsorbierten Wasser sowie stoffliche Veränderungen beim Trocknungsprozess. CORNELL & SCHWERTMANN (2003) zitieren die Untersuchungsergebnisse mehrerer Autoren mit Molverhältnissen O/Fe überwiegend zwischen 1,6 ... 2,6.

Ferrihydrit wird häufig als Produkt der Eisenfällung bei der **aktiven Behandlung** von AMD genannt. Der sichere Nachweis ist wegen der kryptokristallinen Struktur jedoch nur mit hohem analytischen Aufwand möglich. Es verbirgt sich im röntgenamorphen Anteil der Festphasen und wird z. B. als amorphes Eisenhydroxid bezeichnet.

Einen Überblick zu Schlämmen, die in der Kohleindustrie in Behandlungsanlagen von AMD anfallen, gibt ACKMAN (1982). Als Festphasen werden hydratisierte Fe(II)-, Fe(III)- und Al-Oxyhydroxide, Sulfate, Calciumcarbonat und Bicarbonate genannt. Die Minerale können Beimengungen von Silicium, Phosphor, Mangan, Kupfer, Zink enthalten. Die Eisen(III)-Fällung beginnt bei pH ≈ 3,5 und ist bei pH = 6 ... 7 weitgehend abgeschlossen. Eisen(II) bildet bei pH ≥ 8,5 feste bläulich grüne Fe(II)-Hydroxidflocken (SKOUSEN, HILTON

& FAULKNER (2004). Aluminiumhydroxide fallen bereits bei $\text{pH} \geq 5$ aus und lösen sich bei hohen pH-Werten von $\text{pH} > 9$ wieder zurück. Der Fällungsbereich von Mangan liegt im Bereich $\text{pH} = 9 \dots 10,5$. Unter der Bedingung, dass genug gelöstes Eisen vorliegt, erfolgt die Mitfällung von Mangan schon bei $\text{pH} \approx 8$.

Die pH-Bereiche, bei denen gelöste Inhaltsstoffe saurer Bergbauwässer ausfallen, wurden durch TOTSCHKE et al. (2003) beispielhaft an einem Tagebausee im Abbauggebiet Plessa (Lausitz) untersucht. Zur Charakterisierung der Puffermechanismen wurden Titrationskurven aufgenommen. In Abhängigkeit vom pH-Wert sind Proben der Ausfällungen chemisch und phasenanalytisch (IR, XRD, NMR) analysiert worden. Die Niederschläge im Bereich des Eisenspuffers konnten als Schwertmannit identifiziert werden. In dieser Phase der kontinuierlichen Titration wurde mit Eisen v. a. Schwefel ausgefällt. Die Sedimente enthielten kein Calcium und Magnesium. Im Bereich des Aluminiumpuffers bildeten sich unterschiedliche Aluminiumhydroxide und -hydroxysulfate. Darauf deuteten die Nachweise von Aluminium in unterschiedlichen Koordinationen ($[\text{Al}(\text{O})_6]$, $[\text{Al}(\text{O})_4]$ und $[\text{Al}(\text{O})_5]$) hin. Die Niederschläge im circumneutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich enthielten deutlich weniger Schwefel als der Schwertmannit. Unter diesen pH-Bedingungen wurde insbesondere Calcium, Magnesium und Mangan mit ausgefällt. Die mineralogischen Untersuchungen ergaben Hinweise auf Goethit als weitere Festphase des Eisens. Die Braunfärbung des Niederschlags wurde ohne einen analytischen Nachweis als Bildung von Manganoxiden interpretiert.

CHAPMAN, JONES & JUNG (1983) ermittelten weitgehend amorphes Eisenhydroxid als Hauptkomponente der Sedimente von AMD. Sie leiteten empirisch die Näherungsformel $\text{Fe}_{1,0}\text{Si}_{0,3}(\text{SO}_4)_{0,2}\text{Al}_{0,1}$ (ohne Berücksichtigung des Wasseranteils) mit Spuren von Arsen, Kalium und Blei ab. Die Autoren gingen davon aus, dass Sulfat adsorptiv an Oberflächen gebunden ist.

KIRBY, DECKER & MACANDER (1999) erkannten, dass bei Zugabe von Kalkmilch zu AMD der Eisengehalt in den Ausfällungen zugunsten von Ca, Mg, Si, Al, S und C sinkt. Sie analysierten 43 Sedimente aus unbehandelten, aktiv und passiv (wetlands) behandelten Grubenwässern des Kohlebergbaus sowie 5 gelbrote kommerziell vertriebene Pigmente hinsichtlich der Elementzusammensetzung, Mineralogie und Farbe. Die phasenanalytischen Untersuchungen (RFA, ICP-OES, XRD) der Proben aus der aktiven AMD-Behandlung mit Kalkmilch zeigten eine sehr unterschiedliche Mineralzusammensetzung. In fast allen Proben trat verschieden kristalliner Goethit auf. Einige Proben mit wenig Goethit enthielten Gips, Calcit und Bassanit. Der fehlende Nachweis von Ferrihydrit wurde auf dessen röntgenamorphe Eigenschaften zurückgeführt. Die Proben aus Absetzteichen waren durch klastische Verunreinigungen mit Kaolinit und Tonmineralen gekennzeichnet. Trotz der hohen Al-Gehalte (2,4 ... 9,0 Ma.-% Al_2O_3) in den eisenhaltigen Ausfällungen bei Kalkmilchzugabe konnten keine separaten Al-Phasen mittels XRD detektiert werden. In natürlichen Pigmenten trat Al dagegen als Gibbsit und Kaolinit in Erscheinung. Die unterschiedlich hohen Si-Gehalte (1,8 ... 20,7 Ma.-% SiO_2) wurden als detritischer Quarz und Hydrophyllosilikate interpretiert. Beträchtlich waren auch die Kohlenstoffgehalte (2,8 ... 13,7 Ma.-% C), die auf Calcit, detritische Kohlepartikel und Organik zurückgeführt wurden.

Deutliche Unterschiede der mineralogischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften zwischen Schlämmen, die mittels verschiedener Behandlungsmethoden (conventional

treatment, recycled treatment, preflocculated treatment, high density sludge process, freeze-thaw-dewatering) generiert wurden, arbeiteten auch KUYUCAK, SHEREMATA & WHEELAND (1991) sowie PAYETTE et al. (1991) heraus. Sie führten Untersuchungen mit Schlämmen aus Behandlungsanlagen durch sowie mit Schlämmen die mittels realer und synthetisch erzeugter AMD hergestellt wurden. Dabei zeigte sich ein unterschiedliches Kristallwachstum der Minerale und differenziertes Absetzverhalten der Festphasen. Die Autoren verwiesen darauf, dass die Differenzen zwischen Schlämmen aus realen und synthetisch erzeugten AMD bei der Konzeption von Versuchen zu berücksichtigen sind. Für das unterschiedliche Kristallwachstum werden die in realen AMD enthaltenen Kristallisationskeime verantwortlich gemacht.

Die untersuchten AMD waren bei pH = 2,8 sulfatreich ($\approx 3600 \text{ mg/l SO}_4$), enthielten 90 mg/l Eisen, 259 mg/l Zink und 11 mg/l Kupfer. Im Ergebnis der REM-EDX konnten kristalliner Gips und amorphe Metallhydroxide im Schlamm aus Behandlungsanlagen nachgewiesen werden. Die Metallhydroxide bildeten kugelförmige Aggregate mit Durchmessern bis ca. 60 μm . Sie enthielten neben Eisen weitere Elemente wie Mg, Mn, Al, Si, Ca, Zn, S und Cu. Das Wachstum der Gipskristalle im abgesetzten Schlamm erstreckte sich über mehrere Wochen. PAYETTE et al. (1991) unterstrichen, dass physikalische Einflussfaktoren zu kompakteren Mineralaggregaten führen und damit den Feststoffgehalt von Schlämmen erhöhen. Dazu gehören das Handling der Schlämme beim Umwälzen sowie **Frost-Tau-Zyklen**. Diese Prozesse haben eine Aggregation der Metallhydroxide und eine Zerstörung der Gipskristalle zur Folge.

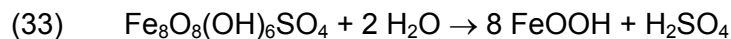
Die Spezifika von Schlämmen unterschiedlicher Herkunft wurden ebenfalls von BROWN, SKOUSEN & RENTON (1994a, b, c) betont. Sie untersuchten AMD von vier verschiedenen Gruben in West Virginia, deren chemische Zusammensetzung mit der in der Lausitz vergleichbar ist. Die durchgeführten Versuche mit synthetisch erzeugten Schlämmen und solchen aus Absetzbecken zeigten, dass sich der Chemismus der AMD in der Zusammensetzung der Flocken widerspiegelt. Die Metallverhältnisse in den Flocken entsprachen etwa denen im AMD. Die Autoren betonten, dass jede AMD spezifisch auf unterschiedliche Flockungsmittel (FM) reagiert. Die Auswahl geeigneter FM und die Optimierung von Behandlungsverfahren kann deshalb nur durch **fallspezifische Versuche** erfolgen.

Im Vergleich zu NaOH, NH_4OH und Na_2CO_3 wurden beim Einsatz von Ca(OH)_2 die geringsten Feststoffgehalte erreicht. Der amorphe Anteil der Flocken wurde als Fe- und Al-Hydroxid, Calciumsulfat und teilweise als Mn-Hydroxid bestimmt. Als kristalline Komponenten traten nur Calcit in den Schlämmen aus der Behandlung mit Na_2CO_3 und klastisches Material (Quarz, Tonminerale) in Schlämmen der Absetzbecken auf. Bei geringen pH-Werten wurden höhere Anteile an Fe und Al gemessen, während mit steigenden pH-Werten zunehmend Ca, Na, Mn und S enthalten waren. Die Analysen zeigten eine rapide Abnahme der sauren Rücklösung von Eisen bei pH = 3 im ersten Monat. Die Löslichkeit von Aluminium und Mangan nahm weniger stark ab und blieb für Nickel und Zink fast unverändert. Die Rücklösung ging bei einmal ausgetrockneten Proben erheblich zurück.

4.2.3 Eigenschaften der Festphasen

Eine umfangreiche Zusammenstellung der Ergebnisse von Untersuchungen zu den mineralogischen Eigenschaften von Eisenmineralen, ihrer Bildung und Transformation findet sich in CORNELL & SCHWERTMANN (2003). Auf diese Arbeit wird im Folgenden Bezug genommen.

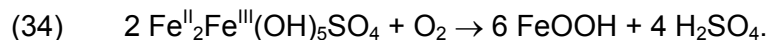
Schwertmannit gehört zum tetragonalen Kristallsystem mit einer Elementarzellgröße von $a/c = 1,066 \text{ nm}/0,604 \text{ nm}$. Das Mineral bildet sphärische nadelige Aggregate von mehreren Mikrometer Größe. Die einzelnen Nadeln weisen Durchmesser von etwa 10 nm bei Längen von rund 0,1 μm auf. In aquatischen Systemen wandelt sich Schwertmannit bei 25 °C spontan in Goethit um. Mit dieser Reaktion



ist die Freisetzung von Sulfat und Protonen verbunden.

Ferrihydrit fällt aus schnell hydrolysierten Fe(III)-Lösungen oder bei Oxidation und Hydrolyse von Fe(II)-Lösungen aus. Als Zwischenprodukt können sich bei letzterem Prozess so genannte **green rusts** bilden. Dabei handelt es sich um grünlich blaue Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen. Ihre Ausfällung erfolgt bei Oxidation unter schwach sauren bis schwach alkalischen Verhältnissen. Überschüssige positive Ladungen können je nach Lösungsinhalt durch Anionen wie Chlorid, Sulfat, Carbonat kompensiert werden.

Green rusts wie $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_5\text{SO}_4$ sind nur bei hohen Fe(II)-Konzentrationen und geringen Redoxpotentialen stabil, ansonsten wandeln sie sich zu Goethit und/oder Lepidokrokit um:



Unter ähnlichen Verhältnissen wie bei der Bildung von green rusts kann sich in aquatischen Systemen **Magnetit** Fe_3O_4 bilden. Als mögliche Mechanismen werden die Ausfällung aus Fe(II)/Fe(III)-Lösungen unter alkalischen Verhältnissen, die Oxidation von Fe(II)-Lösungen über green rusts oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und die Interaktion von Fe^{2+} -Ionen mit Ferrihydrit diskutiert. Magnetit tritt in diesem Milieu in Form kleiner rundlicher, kubischer oder oktaedrischer Kristalle (<0,1 μm) auf.

Ferrihydrit wird dem hexagonalen Kristallsystem zugeordnet. Die Elementarzellgröße beträgt $a/c = 0,2955 \text{ nm}/0,937 \text{ nm}$. Dieses Mineral bildet sphärische Partikel von etwa 4 ... 6 nm Durchmesser und wird generell durch einen schwachen Kristallisationsgrad gekennzeichnet. Anhand der Röntgendiffraktometrie werden unterschiedliche Ordnungsgrade ausgehalten. Bei 6-Linien-Ferrihydrit ist der kristalline Aufbau stärker ausgeprägt als bei 2-Linien-Ferrihydrit. Der strukturierte Bau von Ferrihydrit kann mittels HRTEM sichtbar gemacht werden.

Bei schneller Hydrolyse von Fe(III) wird bevorzugt 2-Linien-Ferrihydrit gebildet, wobei Verunreinigungen den Ordnungsgrad verringern. Die **Additive** verzögern langfristig auch die Umkristallisation von Ferrihydrit zu Goethit.

Kationen wie Co, Ni, Zn, Cu, Mn, Cd, Al und wahrscheinlich auch Si sind oft isomorph in das Kristallgitter eingebaut. Obwohl die Kristallstruktur dadurch nicht verändert wird, hat die Kationensubstitution Einfluss auf die Elementarzellgröße. Mangan ist wegen etwa gleich großer Ionenradien von Fe(III) und Mn oft gleichmäßig verteilt ins Gitter eingebaut. Bei der Rücklösung von Ferrihydrit verhalten sich Eisen und Mangan in diesem Fall kongruent.

Inkongruente Lösung weist auf separate Phasen oder auf unterschiedliche Verteilung innerhalb der Kristallstruktur hin.

Wechselwirkungen an der Grenzfläche Feststoff-Wasser führen zur Bindung von Kationen und Liganden (Anionen). Für Ferrihydrit ist die Unterscheidung zwischen dem Einbau ins Kristallgitter und der Oberflächenkomplexbildung wegen der geringen Kristallgröße schwierig. Bezüglich des Siliciums gibt es Hinweise auf Fe-O-Si-Bindungen in der kristallinen Struktur. So hat bei Versuchen das mit dem Eisenhydroxid ausgefallene Silicium die Struktur von Ferrihydrit stärker stabilisiert als nachträglich zugegebenes, an der Oberfläche adsorbiertes Silicium. Wie Silicium können auch Arsen und natürliches DOM (dissolved organic matter) gleichmäßig im Ferrihydrit verteilt sein und zu kleineren Partikeln und geringerer Ordnung führen.

In aquatischen Systemen sind Transformationen von Ferrihydrit zu anderen Oxiden/Hydroxiden über lösliche Phasen möglich. Bevorzugte Umwandlungsprodukte von Ferrihydrit sind die thermodynamisch stabileren Goethit und Hämatit. Adsorbierte Additive wie Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Mangan, Schwermetalle etc. behindern diese Umwandlung erheblich. Das gleichzeitige Auftreten von Ferrihydrit und Goethit in Schlammproben realer AMD deutet daher auf eine parallele Bildung dieser Minerale hin.

Die Bildung von **Goethit** kann in aquatischen Systemen direkt durch Fällung von Fe(III) und durch Oxidation/Hydrolyse von Fe(II) erfolgen. Daneben sind Transformationen von Ferrihydrit und Schwertmannit über lösliche Phasen zu Goethit möglich.

Goethit kristallisiert im orthorhombischen System. Die Kristalle sind meist nadelförmig und können einige 10 nm klein sein. Die Größe der Elementarzelle beträgt $a/b/c = 0,9956 \text{ nm}/0,30215 \text{ nm}/0,4608 \text{ nm}$.

Aufgrund der gleichen Kristallstruktur von **Goethit** ($\alpha\text{-FeOOH}$), Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) und Groutit ($\alpha\text{-MnOOH}$) sind die Kationen in großem Maß *diadoch* substituierbar. Oxidation und Hydrolyse von Fe(II) können bei $\text{pH} \approx 7$ Aluminiumanteile bis 0,33 mol/mol bewirken. Unter alkalischen Verhältnissen, wie sie bei der Zugabe von Flockungsmitteln in GWRA herrschen, befördert die geringe Ladung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ die Substitution, was die Wachstumsgeschwindigkeit verringert und zu kleineren Goethitkristallen führt.

Multisubstitution ist möglich, wobei sich die Komponenten kongruent und/oder inkongruent (z. B. $\text{Mn} \neq \text{Co}$ und Ni) verhalten können. Si-Substitution ist im sauren und alkalischen Milieu möglich. In YAPP & POTHS (1986, 1992) sowie YAPP (1987) wurde Carbonateinbau von 0,0066 ... 0,013 mol/mol in Goethit beschrieben.

Die festen Stoffe der Schlämme enthalten Wasser in unterschiedlichen Bindungsformen. In Abhängigkeit von konkreten Bedingungen bei der Probenpräparation beeinflussen Wasserabgabe und Phasenumwandlungen die zu untersuchende Substanz. Die Kenntnis dieser Prozesse ist bei der Interpretation von Untersuchungsergebnissen zu berücksichtigen.

Der **Trockenrückstand** bzw. **Wassergehalt** wird nach DIN EN 12880 (PERINORM 2005) routinemäßig durch Trocknen der Proben bei 105 °C bis zur Massekonstanz ermittelt. Damit wird eine Vergleichbarkeit von Konzentrationsangaben gewährleistet, die sich auf den Trockenrückstand beziehen.

In wissenschaftlichen Arbeiten und bei methodischen Untersuchungen werden die Proben häufig unter anderen Bedingungen präpariert. So führten beispielsweise KIRBY, DECKER & MACANDER (1999) die Trocknung bei 60 °C durch. BIGHAM, SCHWERTMANN & PFAB (1996) unterzogen die Proben nach dem Zentrifugieren der Gefriertrocknung. DIETZ & DEMPSEY (2002) filtrierten die Schlämme und trockneten sie bei 105 °C.

Bereits bei geringen Temperaturen erfolgt die Abgabe des in **organischer Substanz** vorhandenen, freien und adsorptiv gebundenen Wassers. Bei Trocknung bis zur Massekonstanz ist davon auszugehen, dass dieses Wasser nahezu vollständig abgegeben wird.

Von besonderem Interesse bei Eisenschlämmen ist das **Konstitutionswasser** des Ferrihydrits, Goethits und Schwertmannits. Die Hydroxylgruppen (OH)⁻ entweichen erst bei hohen Temperaturen (RÖSLER 1979). **Kristallwasser**, das in Form von H₂O-Molekülen Gitterplätze besetzt, wird relativ leicht abgegeben. Die Abgabe von Kristallwasser aus Gips CaSO₄ · 2 H₂O beginnt bereits bei etwa 60 °C und führt bei 120 ... 140 °C zur Bildung des Halbhydrats CaSO₄ · 0,5 H₂O. **Zwischenschichtwasser** in Phyllosilikaten kann kontinuierlich abgegeben werden. Das gilt auch für **Kolloidwasser** in Hydrogelen sowie für **adsorbiertes Wasser**.

Bei der Erwärmung von **Schwertmannit** erfolgt schrittweise die Transformation von Schwertmannit zu Hämatit (CORNELL & SCHWERTMANN 2003). Dieser Prozess wird anfänglich durch Masseverluste (DTA) von 15 ... 20 % begleitet, die auf die Abgabe von adsorbiertem Wasser und OH/H₂O-Strukturwasser zurückzuführen sind. Weitere Erwärmung führt bei 540 ... 580 °C zur exothermen Umwandlung in Fe₂(SO₄)₃. Die Transformation zu Hämatit wird bei rund 680 °C in einer endothermen Reaktion mit der Abgabe gasförmigen SO₃ abgeschlossen.

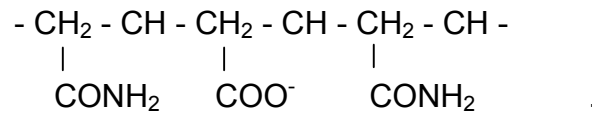
Die thermische Transformation der Festphase **Ferrihydrit** zu Hämatit soll bei relativ geringen Temperaturen mit der Abgabe von Konstitutionswasser beginnen. Schon eine Temperatur von 127 °C führte bei Untersuchungen von STANJEK & WEIDLER 1992 und WEIDLER (1995) zu deutlich messbaren Effekten. Hierbei ist jedoch die Dauer der Wärmetrocknung von 1180 h zu berücksichtigen.

Die thermische Umwandlung von **Goethit** zu Hämatit hängt vom Al-Gehalt und dem Kristallisationsgrad ab. Sie wird durch einen endothermen Peak (DTA) zwischen 260 °C und 320 °C gekennzeichnet (SCHULZE & SCHWERTMANN 1984 und SCHWERTMANN 1984). Aluminiumsubstitution hat Peakaufspaltung und Verschiebung zu höheren Temperaturen zur Folge.

4.2.4 Flockungshilfsmittel

Ein Teil der untersuchten GWRA wurde im Untersuchungszeitraum mit und ein Teil ohne **Flockungshilfsmittel** betrieben. Zum Einsatz kam ausnahmslos natriumgetragenes anionisches Polyacrylamid / Polyacrylat. Polyacrylamid wird durch Polymerisation von Acrylsäureamid gewonnen. Da die Amidgruppe in wässrigen Lösungen nicht dissoziiierbar ist, wird ein Teil dieser funktionellen Gruppen durch Carboxylgruppen ersetzt (MÜLLER 1980). Infolge der Hydrolyse der Carboxylgruppen entsteht in der wässrigen Lösung ein negativ geladenes Flockungshilfsmittel.

RUSHTON, WARD & HOLDICH (2000) geben für teilweise hydrolysiertes anionisches Polyacrylamid folgende Strukturformel an:



Der Kohlenstoffanteil dieser Verbindung beträgt rund 50 Ma.-%. Damit kann der Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoffs in den Schlämmen, der aus dem Einsatz von Flockungshilfsmitteln resultiert, quantifiziert werden.

4.2.5 Flockungsmittel

4.2.5.1 Stoffliche Zusammensetzung des Rohstoffes der Flockungsmittelherstellung

In den GWRA der Lausitz wird als **Flockungsmittel** überwiegend Weißkalkhydrat verwendet. Seltener kommt Weißfeinkalk zum Einsatz. Diese Stoffe werden meist als Kalkmilch und nur in wenigen Fällen als Pulver dem Wasserstrom zugegeben. Zum Zeitpunkt der Probenahmen wurden in den Grubenwasserreinigungsanlagen Flockungsmittel der Rüdersdorfer Zement GmbH, einem Betrieb der Readymix-Gruppe, verwendet.

Die Angaben zum Mineralbestand des Rohstoffes der Weißfeinkalkherstellung in Rüdersdorf nach WALTHER (1993) zeigen, dass nur etwa 93 Ma.-% des Schaumkalkhorizontes von Carbonaten gebildet werden (Abb. 15).

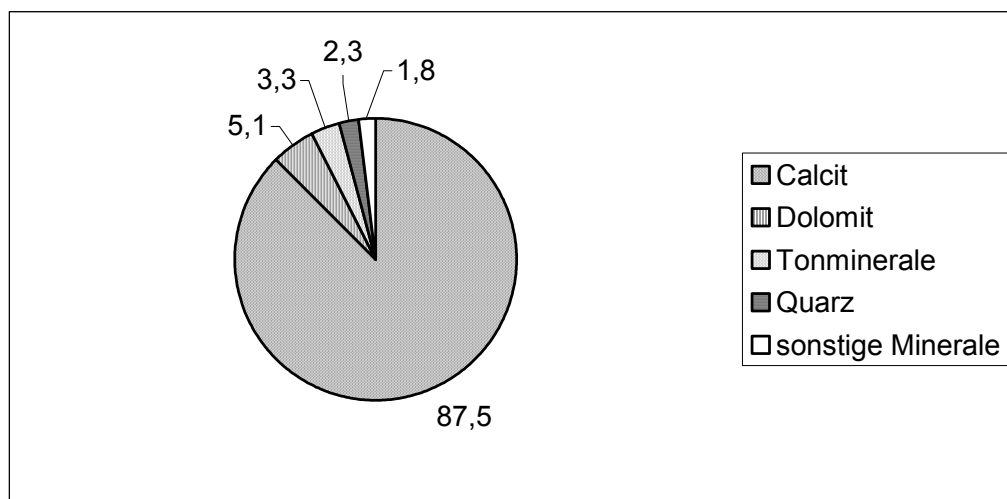


Abb. 15: Mittlerer Mineralbestand des Schaumkalkhorizontes der Lagerstätte Rüdersdorf (Datengrundlage: WALTER 1993)

Aus dieser Mineralverteilung lassen sich näherungsweise die Masseanteile der Hauptelemente im Schaumkalk bestimmen. Berechnet man den Tonmineralanteil als Kaolinit und den Anteil der sonstigen Minerale als Orthoklas ergibt sich die in Tab. 4 dargestellte elementare Zusammensetzung.

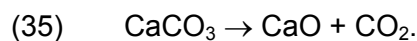
Tab. 4: Orientierungswerte für die Masseanteile der Hauptelemente im Schaumkalk, Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat (Angaben in Ma.-%)

Produkt	Element							
	Ca	Mg	Si	Al	K	C	O	H
Schaumkalk	36,2	0,7	2,3	0,9	0,3	11,2	48,4	0
Weißfeinkalk	61,2	1,1	4,0	1,5	0,4	0	31,8	0
Weißkalkhydrat	47,7	0,9	3,1	1,2	0,3	0	44,3	2,5

Die Tabelle zeigt auch die geänderten Masseanteile im entsprechenden Weißfeinkalk, unter der Voraussetzung, dass die Carbonate vollständig thermisch gespalten werden, sowie im Weißkalkhydrat, wenn beim Ablöschen Calcium- und Magnesiumoxid zu 100 % in die entsprechenden Hydroxide umgesetzt werden.

4.2.5.2 Mineralogische Zusammensetzung der Flockungsmittel

In STARK & WICHT (1998) sind die chemischen Prozesse und Phasenumwandlungen bei der Herstellung von Branntkalk und Kalkhydrat dargestellt. Danach erfolgt die thermische Zersetzung (Dissoziation) von CaCO_3 unter Bildung von **Branntkalk** technisch bei Temperaturen oberhalb 900 °C entsprechend der Reaktion



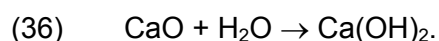
Neben dem Hauptoxid CaO entstehen dabei je nach Beschaffenheit des Rohstoffes auch MgO sowie die Hydraulefaktoren SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Durch Reaktion dieser Hydraulefaktoren mit CaO beim Brennprozess können sich die Zementkomponenten

- Dicalciumsilicat (Belit) $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Abk.: C_2S),
- Tricalciumaluminat $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Abk.: C_3A),
- Calciumaluminatferrit $2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Abk.: $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$)

sowie weitere Calciumaluminat, Calciumferrite und Calciumsilicate bilden.

Reliktische Carbonate sind im Weißfeinkalk in der Größenordnung von etwa 2 ... 3 Ma.-% CO_2 enthalten. Ein weiterer Bestandteil von handelsüblichem Branntkalk ist Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Mineralname Portlandit, Abk.: CH).

Trockenes, pulverförmiges **Kalkhydrat** wird technisch durch sogenanntes Trockenlöschen von Branntkalk erzeugt. Dabei hydratisiert Calciumoxid mit Wasserdampf nach der Reaktion

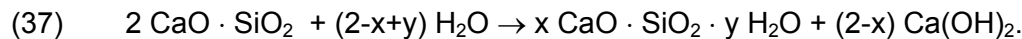


Es entstehen mikrokristalline Portlanditeilchen, wobei die Korngrößen im Bereich von etwa 10 nm bis 10 µm liegen können.

4.2.5.3 Hydratation und Carbonatisierung der Zementkomponenten

Eine Übersicht zur **Hydratation** der Zementkomponenten wird in VDZ (2005) gegeben. Danach bildet Tricalciumaluminat mit Wasser bei Abwesenheit von Sulfat augenblicklich Tetracalciumaluminathydrat $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$, das beim Trocknen in $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ übergeht, und Dicalciumaluminathydrat $2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$. Diese Phasen wandeln sich mehr oder weniger schnell in die stabilen Phasen Hydrogranat $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ um. Steht ausreichend Sulfat zur Verfügung, bilden sich bevorzugt Calciumaluminatsulfathydrate wie Ettringit $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$.

Die Hydratation von C_2S läuft wesentlich langsamer ab als die von C_3A . Bei diesem Prozess bilden sich nahezu röntgenamorphe Calciumsilicathydrate (Abk.: CSH) variabler Zusammensetzung, wobei ein Teil des Calciums in Form von Calciumhydroxid freigesetzt wird. STARK & WICHT (1998) geben für diese Reaktion folgende Gleichung an:



Calciumaluminatferrite $\text{C}_2(\text{A};\text{F})$ hydratisieren ähnlich wie C_3A . Bei hohen Sulfatgehalten und ausreichend Calciumhydroxid bilden sie das Aluminatferrit-Trisulfat Eisenettringit $3 \text{ CaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$. STARK & WICHT (1998) vermuten als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus reinem Ettringit und $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Die Hydratphasen wandeln sich bei Einwirkung von Kohlenstoffdioxid unter Bildung von Calciumcarbonat um. Nach STARK & WICHT (1998) finden bei der **Carbonatisierung** folgende Phasenübergänge statt:

- Bei entsprechender Luftfeuchtigkeit bildet sich aus CaO und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wieder Calciumcarbonat.
- Aus CSH-Phasen entsteht Calciumcarbonat und Silicagel $\text{SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$.
- Calciumaluminathydrate wandeln sich in CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_2O um.
- Ettringit geht in CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und H_2O über.
- Eisenettringit setzt zusätzlich $\text{Fe}(\text{OH})_3$ frei.

Angaben zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Flockungsmittel sind für die Interpretation phasenanalytischer Untersuchungen an Schlammproben erforderlich. Sie sind für Mengenbilanzen der Schlammfällung in GWRA relevant.

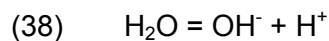
4.3 Grundlagen des chemischen Schlamm-Modells und Kenntnisstand

4.3.1 Pufferprozesse

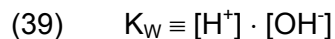
Die Änderung des pH-Wertes von EHS bei Säurezugabe und die Bindungsform der Schlamminhaltsstoffe werden durch eine Vielzahl nacheinander bzw. parallel ablaufender, konkurrierender Prozesse bestimmt. Im Mehrphasensystem Eisenhydroxidschlamm laufen unter Säurestress sowohl homogene als auch heterogene Reaktionen ab. Je nach den konkreten Bedingungen kann das System gegenüber der Atmosphäre als geschlossen oder offen betrachtet werden. Bei kurzen Reaktionszeiten (z. B. Titration im Labor) oder der Einleitung von EHS in das Hypolimnion von Tagebauseen ist eher von einem geschlossenen System auszugehen.

Für Eisenhydroxidschlämme aus GWRA sind neben der **Oberflächenkomplexbildung** die im Folgenden umrissenen Prozesse relevant.

Die **Autoprotolyse** von Wasser entsprechend



wird durch dessen Ionenprodukt

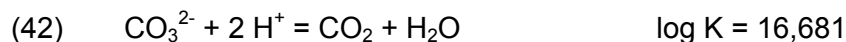


gekennzeichnet. In PHREEQC (PARKHURST & APELLO 1999) ist diese Gleichgewichtskonstante mit dem Wert $\log K_W = -14$ implementiert.

Das **Carbonatsystem** wird in PHREEQC (wateq4f.dat) durch die Gleichung für die Lösung gasförmigen Kohlendioxids in Wasser nach

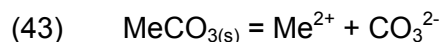


sowie durch die Gleichungen und entsprechenden Gleichgewichtskonstanten



beschrieben.

Bei Beteiligung fester Carbonate wird das System durch Gleichgewichtsreaktionen des Typs



ergänzt. Im Fall von Calcit verwendet PHREEQC (wateq4f.dat) für Gleichung (43) die Gleichgewichtskonstante $\log K = -8,48$.

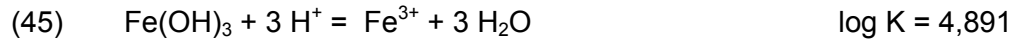
Mit diesem Gleichungssystem kann der **Hydrogencarbonatpuffer** des Schlammwassers und der auf suspendierten Carbonatphasen beruhende **Carbonatpuffer** für offene und geschlossene Systeme quantifiziert werden.

Unter stark sauren Verhältnissen trägt das im Schlammwasser gelöste Sulfat zur Stabilisierung des pH bei. Der **Hydrogensulfatpuffer** kann in der Form

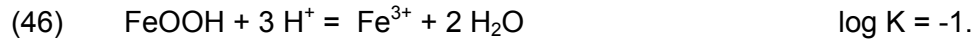


beschrieben werden (PHREEQC, wateq4f.dat).

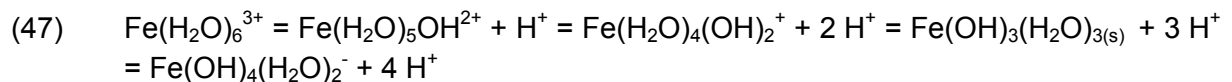
Bei ähnlichen pH-Bedingungen wird die **Lösung der Eisenhydroxide** als Puffer relevant. PHREEQC (wateq4f.dat) berücksichtigt die Lösung von amorphem Eisen(III)hydroxid in der Form



und die Lösung von Goethit in der Form



Mit dem Anstieg der Konzentration von Metallen im Schlammwasser bei Verringerung des pH-Wertes wächst die Bedeutung der **Hydrolyse** für das Puffervermögen der EHS. Beispielhaft für diese Reaktionen ist die Gleichung



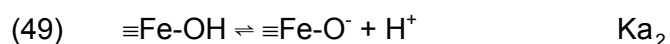
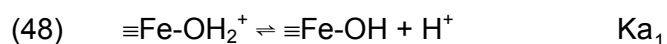
(aus STUMM & MORGAN 1981), die für Eisen(III) den sukzessiven Protonentransfer beschreibt. Neben Eisen(III) kann aufgrund der Zusammensetzung der EHS die Protonierung von Hydroxokomplexen des Aluminiums quantitativ eine Rolle spielen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in dem sulfatreichen, chlorid- und hydrogencarbonathaltigen Schlammwasser die **Bildung von Komplexen** der verschiedensten Metallaquoionen mit Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat und im stark sauren Bereich mit Chlorid in Konkurrenz zur Hydrolyse steht.

4.3.2 Oberflächenkomplexbildung

Die Eisenhydroxide Ferrihydrit und Goethit sind durch reaktive oberflächenständige OH-Gruppen $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ gekennzeichnet. In Abhängigkeit vom pH reagieren diese amphoter, d. h. können protoniert oder deprotoniert werden. Die deprotonierten Oberflächengruppen $\equiv\text{Fe}-\text{O}^-$ verhalten sich wie Lewis-Basen. Sie sind in der Lage, koordinative Bindungen mit Kationen einzugehen, die als Komplexbildung interpretiert werden können (SIGG & STUMM 1996). Beim Austausch struktureller OH-Gruppen gegen Anionen (Liganden) verhalten sich die Fe(III)-Ionen an der Mineraloberfläche wie Lewis-Säuren.

Die Fähigkeit der Eisenhydroxide in wässrigen Phasen koordinative Bindungen sowohl mit Anionen als auch mit Kationen einzugehen, äußert sich in der Bildung von **inner-sphärischen Oberflächenkomplexen**. Auf elektrostatische Wechselwirkungen protonierter und deprotonierter OH-Gruppen mit hydratisierten Ionen im Schlammwasser kann die Bildung **außersphärischer Oberflächenkomplexe** zurückgeführt werden (SIGG & STUMM 1996). Oberflächenkomplexbildung ist auch mit ungeladenen schwachen Säuren (z. B. H_4SiO_4) möglich.

Die **Protonierung** bzw. **Deprotonierung** der oberständigen OH-Gruppen der Eisenhydroxide



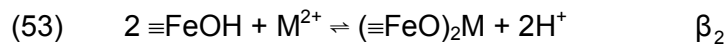
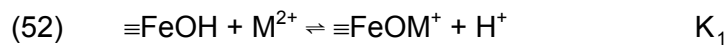
wird durch die entsprechenden Säurekonstanten

$$(50) \quad K_{a_1} = \frac{\{\equiv \text{Fe} - \text{OH}\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv \text{Fe} - \text{OH}_2^+\}}$$

$$(51) \quad K_{a_2} = \frac{\{\equiv \text{Fe} - \text{O}^-\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv \text{Fe} - \text{OH}\}}$$

charakterisiert, wobei die Konzentrationen der Oberflächengruppen am Festkörper in mol/kg oder mol/m² ausgedrückt werden können. Bei der Angabe in mol/m² muss die spezifische Oberfläche des Eisenhydroxids bekannt sein.

Die Bindung von Kationen bzw. Anionen (Liganden) an Eisenhydroxiden kann als Oberflächenkomplexbildung beschrieben werden. Die Konstanten für die Komplexbildung mit Metall-Kationen

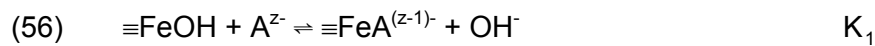


sind entsprechend SIGG & STUMM (1996)

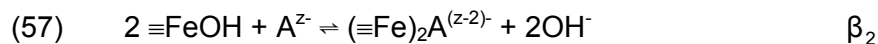
$$(54) \quad K_1 = \frac{\{\equiv \text{FeOM}^+\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\equiv \text{FeOH}\} \cdot [\text{M}^{2+}]}$$

$$(55) \quad \beta_2 = \frac{\{(\equiv \text{FeO})_2\text{M}\} \cdot [\text{H}^+]^2}{\{\equiv \text{FeOH}\}^2 \cdot [\text{M}^{2+}]}$$

Analog gilt für den Ligandenaustausch (SIGG 1979)



bei einzähnigen Anionen bzw.

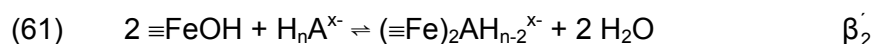
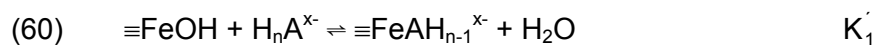


bei potentiell zweizähnigen Anionen mit

$$(58) \quad K_1 = \frac{\{\equiv \text{FeA}^{(z-1)-}\} \cdot [\text{OH}^-]}{\{\equiv \text{FeOH}\} \cdot [\text{A}^{z-}]}$$

$$(59) \quad \beta_2 = \frac{\{(\equiv \text{Fe})_2\text{A}^{(z-2)-}\} \cdot [\text{OH}^-]^2}{\{\equiv \text{FeOH}\}^2 \cdot [\text{A}^{z-}]}$$

Für protonierte Liganden



werden die Komplexstabilitätskonstanten entsprechend

$$(62) \quad K_1' = \frac{\{\equiv \text{FeAH}_{n-1}^{x-}\}}{\{\equiv \text{FeOH}\} \cdot [\text{H}_n\text{A}^{x-}]}$$

$$(63) \quad \beta_2' = \frac{\{(\equiv \text{Fe})_2 \text{AH}_{n-2}^{x-}\}}{\{\equiv \text{FeOH}\}^2 \cdot [\text{H}_n \text{A}^{x-}]}$$

berechnet. Die Konstanten β_2 und β_2' gelten in dieser Form unter der Voraussetzung, dass eine zweite Bindung mit jeder im System vorhandenen OH-Gruppe möglich ist. SIGG (1979) verweist darauf, dass adsorbierte mehrprotonige Liganden an der Oberfläche deprotoniert werden können.

Die Bindung der Anionen und Kationen an den Eisenhydroxidoberflächen ist u. a. von den Komplexstabilitätskonstanten K_1 , K_1' , β_2 und β_2' und der Konzentration der Oberflächengruppen und Ionen abhängig. Mit steigendem pH nimmt die Oberflächenkomplexbildung mit Kationen zu (Abb. 16), während die Bindung von Anionen (Abb. 17) abnimmt. Der Ligandenaustausch einprotoniger schwacher Säuren und ihrer Anionen ist in der Nähe von $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ am größten.

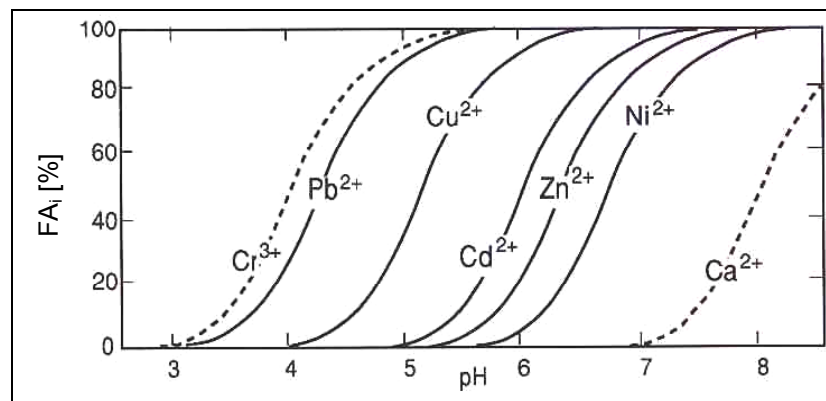


Abb. 16: Oberflächenkomplexbildung von Eisen(III)hydroxid-Oberflächen mit Metallionen als Funktion des pH-Wertes
(nach SIGG & STUMM 1996 auf der Grundlage von Komplexstabilitätskonstanten aus DZOMBAK & MOREL 1990)

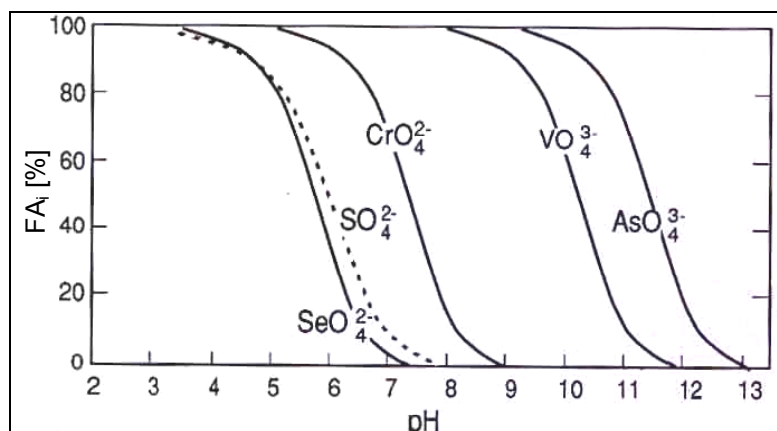


Abb. 17: Oberflächenkomplexbildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Anionen als Funktion des pH-Wertes
(nach SIGG & STUMM 1996 auf der Grundlage von Gleichgewichtskonstanten aus DZOMBAK & MOREL 1990)

Mehrprotonige schwache Säuren können durch Deprotonierung an den Eisenhydroxid-oberflächen über einen weiten pH-Bereich gebunden werden. Da sich verschiedene Gruppen an der Oberfläche gegenseitig beeinflussen, sind die Konstanten für die Bildung der Oberflächenkomplexe von der Oberflächenladung abhängig.

DZOMBAK & MOREL (1990) unterscheiden bei der Säure-Base-Titration zwei Schritte. Einem innerhalb von Minuten ablaufenden ersten Schritt folgt ein zweiter, wesentlich langsamer ablaufender Reaktionsschritt. Dieser wird mit Austausch- und Umordnungsprozessen innerhalb der Oxidpartikel erklärt. Die in DZOMBAK & MOREL (1990) angegebenen Säurekonstanten der Oberflächen gelten für den schnell ablaufenden Reaktionsschritt. Bezüglich der Oberflächenkomplexbildung mit Anionen und Kationen führen die Autoren aus, dass diese ebenfalls eine Zwei-Schritt-Kinetik zeigt, die von vielfältigen Einflussfaktoren wie der Ionenstärke, dem Mengenverhältnis der Reaktionspartner, der Art der Ionen etc. abhängt. Unter bestimmten Umständen kann der langsame Reaktionsschritt wesentlich zur Komplexbildung beitragen.

SIGG (1979) hat Untersuchungen zur Bindung von F^- , $H_2PO_4^-$ und Sulfat an Eisenhydroxiden durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenkomplexbildung vom gelösten Reaktionspartner abhängt. Bei Sulfat stellte sich nach etwa einer halben Stunde ein quasistationärer Zustand ein, während die Fluoridkonzentration innerhalb weniger Minuten ein konstantes Niveau erreichte. Die Phosphatbindung verläuft dagegen wesentlich langsamer. Veränderungen über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei diesem Stoff wurden von der Autorin als komplizierter Mechanismus der Phasenneubildung gedeutet.

Die Berücksichtigung der Oberflächenkomplexierung bei der Modellierung und Interpretation von Titrationskurven und pH-stat-Versuchen stellt aus den genannten Gründen ein Problem dar. Entsprechende Labor- und Feldversuche müssen in einem Zeitrahmen realisiert werden, der der konkreten Fragestellung entspricht. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Titrations und pH-stat-Versuche charakterisieren mit Versuchsdauern bis zu drei Stunden im Wesentlichen die schnell ablaufenden Reaktionen. Die in der Literatur angegebenen Konstanten spiegeln zumeist ebenfalls diesen schnell ablaufenden ersten Reaktionsschritt wider.

SIGG (1979) verweist darauf, dass die ermittelten Konstanten aus vielfältigen Gründen mit Vorbehalt zu betrachten und "in einem qualitativen Sinn aufzufassen" sind. Die Anpassung der in PHREEQC implementierten Komplexstabilitätskonstanten an die Messergebnisse entspricht dieser Auffassung.

4.3.3 Doppelschichtmodell

Elektrische Ladungen an der Oberfläche von Eisenhydroxiden werden primär durch eine ungleichmäßige Ladungsverteilung im Kristallgitter und durch heterovalente Diadochie, z. B. Einbau von vierwertigem Silicium für dreiwertiges Eisen, bedingt. Sie können darüber hinaus sekundär durch chemische Reaktionen wie Protonierung, Deprotonierung, Kationen- und Ligandenaustausch entstehen. In der Lösung (Schlammwasser) bilden sich Gegenladungen durch die Orientierung von Dipolmolekülen des Wassers und durch gelöste Ionen (Gegenionen) heraus.

Die Oberfläche mit fixer Ladung und die mehr oder weniger diffus verteilten Ladungen in der flüssigen Phase können als **elektrische Doppelschicht** idealisiert werden. Zur Beschreibung der räumlichen Ladungsverteilung existieren verschiedene Modelle. Das **Helmholtz-Modell** geht von zwei Ladungsschichten, an der Oberfläche und in der Lösung, aus. Das **Gouy-Chapman-Modell** berücksichtigt die diffuse Verteilung der Gegenionen in der Lösung, wobei die Ladung mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche abnimmt. Das **Stern-Modell** unterscheidet im oberflächennahen Bereich eine kompakte Schicht von Gegenionen (Stern-Schicht) von der Gouy-Schicht mit diffuser Verteilung der Gegenionen (STUMM & MORGAN 1981). Beide Schichten neutralisieren das **Oberflächenpotential** ψ der Partikel. Die Potentialdifferenz zwischen der Feststoffoberfläche und der Lösung nimmt nach dem Stern-Modell in der Stern-Schicht linear und in der Gouy-Schicht exponentiell ab.

Im **point of zero charge** (PZC) gleichen sich die positiven und negativen Ladungen aus. Da die resultierende Oberflächenladung null wird, entfällt die Abstoßung der Partikel untereinander. Der pH_{PZC} (pH bei Oberflächenladung null) ist mineraltypisch und verschiebt sich durch spezifische Stoffbindung an den Oberflächen.

In einem elektrischen Feld bewegen sich die geladenen Partikel zusammen mit einem Wasserfilm. Die Scherfläche wird gewöhnlich als Grenze zwischen Stern-Schicht und diffuser Schicht angesehen und die Potentialdifferenz dieser Scherfläche zur Bulklösung als **Zeta-Potential** ξ bezeichnet.

Zur Kennzeichnung des Einflusses der Oberflächenladung auf die Bindung von Kationen und Anionen wird die **freie Energie der Komplexbildungsreaktion** als Summe aus **intrinsischer freier Energie**, bei einer Oberflächenladung von null, und aus **elektrischer freier Energie** angesehen:

$$(64) \quad \Delta G_{\text{Komplexbildung}} = \Delta G_{\text{intrinsisch}} + \Delta G_{\text{elektrisch}}.$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ergibt sich dann

$$(65) \quad \log K = \log K_{\text{int}} - \frac{z \cdot F \cdot q}{2,3 \cdot R \cdot T \cdot c}.$$

Da die Oberflächenladungsdichte q [C/m^2] und die elektrische Kapazität der Doppelschicht c [F/m^2] experimentell bestimmt werden können, ist eine Korrektur des Ladungseffektes nach dieser Gleichung möglich (SIGG & STUMM 1996).

Die Datensätze von PHREEQC (PARKHURST & APELLO 1999) kennzeichnen die Oberflächenkomplexe durch intrinsische Komplexstabilitätskonstanten. Wahlweise kann die Ladungsabhängigkeit berücksichtigt oder vernachlässigt werden.

5 Interpretation der Untersuchungsergebnisse

5.1 Physikalisches Schlamm-Modell

5.1.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung des Mehrphasensystems Schlamm

Die Schlämme der Grubenwasserreinigungsanlagen sind **Mehrphasensysteme**, bestehend aus dem Schlammwasser und den darin suspendierten Feststoffen. Das Schlammwasser setzt sich aus den Komponenten "reines, gasfreies Wasser" sowie "gelöste Gase" und "gelöste Salze" zusammen (Abb. 18). Nur im Idealfall (synthetische Schlämme) kann als Feststoff eine einzige eisenhaltige Verbindung auftreten. Reale Schlämme der GWRA enthalten mehrere Festphasen.

Die explizite Betrachtung der Schlammkomponenten stellt die Grundlage des physikalischen Schlamm-Modells dar. Die Beziehungen zwischen diesen Komponenten, gegenseitige Abhängigkeiten sowie der Einfluss von Druck und Temperatur werden in Form eines **Gleichungssystems** (Anl. 19) beschrieben. In der vorliegenden Fassung des physikalischen Schlamm-Modells wurden Größen und Gleichungen zur Beschreibung der Schlammsetzung nicht berücksichtigt.

Die mechanische Trennung des Schlammwassers vom Feststoffanteil und der Festphasen untereinander ist aufgrund der physikalischen und mineralogischen Eigenschaften der Schlämme nur teilweise möglich. Wegen fließender Übergänge der Bindungsstärke freien und adsorptiv gebundenen Wassers ist die Definition und Bestimmung des Wassergehaltes mit Unschärfen behaftet. Die Probentrocknung führt zu Artefakten in den Vorlagen für die Feststoffanalytik. Diese objektiven Ursachen machen eine exakte **Lösung** der Gleichungen für die in den GWRA anfallenden Schlämme i. d. R. unmöglich. Näherungslösungen können auf der Grundlage weniger Messwerte mit einer für viele Fragestellungen hinreichenden Genauigkeit vorgenommen werden (Anl. 19). Für Betrachtungen zu physikalischen Schlammeigenschaften (z. B. Schlammsetzung) sind Wassergehalt und Dichte des Schlammes, die Dichte des Schlammwassers und der Filtratrockenrückstand zu bestimmen. Chemische und mineralogische Betrachtungen erfordern zusätzlich die Stoffkonzentrationen im Schlammwasser und im Trockenrückstand.

Ähnliche Ansätze sind aus der Verfahrenstechnik bekannt (u. a. MÜLLER 1980 und 1983, HOLDICH 2002 sowie RUSHTON, WARD & HOLDICH 2000). Dabei wird der Anteil der ausgefallenen Salze an der Trockenmasse jedoch nicht berücksichtigt. Man geht davon aus, dass die Feststoffe vor dem Trocknungsprozess vom Schlammwasser durch Spülen getrennt werden können, dass die Dichte des Feststoffes analytisch genau ermittelt bzw. der Salzanteil im Trockenrückstand vernachlässigt werden kann. So gibt z. B. HOLDICH (2002)

für das relative Feststoffvolumen $\frac{V_F}{V_S}$ eine Gleichung an, bei der die Feststoffdichte ρ_F als bekannte Größe eingeht:

$$(66) \quad \frac{V_F}{V_S} = \frac{1}{1 + \frac{(1-TR) \cdot \rho_F}{TR \cdot \rho_w}}.$$

Für eine umfassende chemische und mineralogische Kennzeichnung von Schlämmen aus Grubenwasserreinigungsanlagen sind diese Ansätze nicht ausreichend.

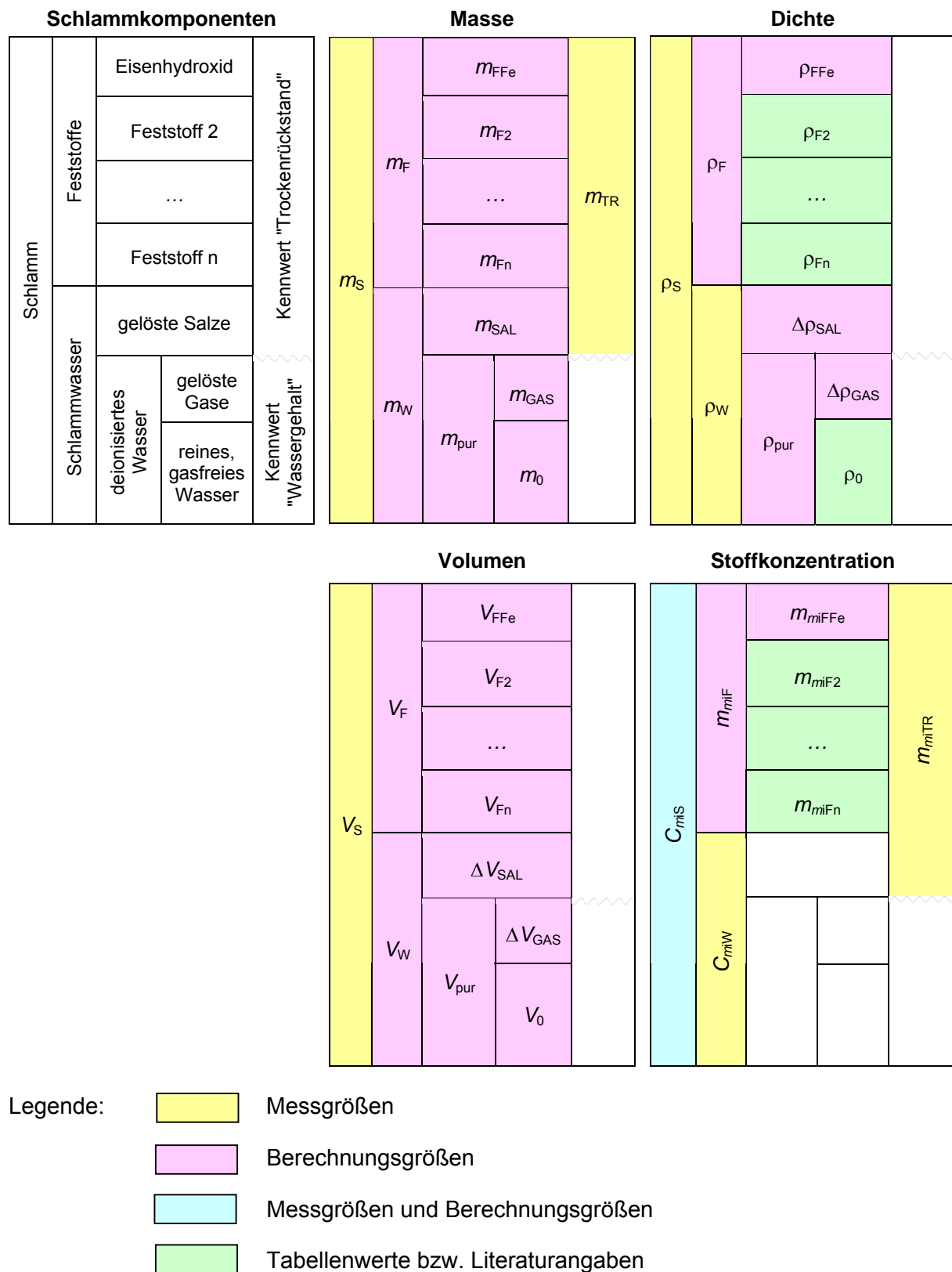


Abb. 18: Physikalisch-chemische Kennzeichnung der Schlammkomponenten

Die Unterscheidung zwischen Messgrößen, Berechnungsgrößen, Tabellenwerten und Literaturangaben (Abb. 18) gilt in dieser Form für Schlämme, bei denen eine vollständige Trennung der Festphasen vom Schlammwasser nicht möglich ist. Das Gleichungssystem ist prinzipiell auch für Betrachtungen anderer Mehrphasensysteme geeignet. Das können Wasserproben sein und Schlämme, für die eine Abtrennung der wässrigen Phase von den Festphasen möglich ist. In solchen Fällen ist zu prüfen, ob im Schema (Abb. 18) ausgewiesene Berechnungsgrößen als Messgrößen eingehen.

Für die in Grubenwasserreinigungsanlagen anfallenden **Schlämme** lassen sich die Masse m_s , das Volumen V_s und die Dichte ρ_s einer Schlammprobe sowie die Dichte ρ_w des mechanisch abgetrennten Schlammwassers analytisch bestimmen. Für definierte Temperaturen kann die Dichte reinen, gasfreien Wassers ρ_0 berechnet oder Tabellen entnommen werden. Wegen der Unmöglichkeit einer vollständigen Phasentrennung sind weder die Masse noch das Volumen des Schlammwassers bzw. der Feststoffe messbar.

Im Schlamm-Modell werden die Gehalte eines Elements, Ions oder Moleküls im Originalschlamm als C_{miS} , im Schlammwasser als C_{miW} bzw. im Feststoff als m_{miF} gekennzeichnet. Die entsprechenden Konzentrationen in den eisenhaltigen Flocken sind m_{miFFe} und in den weiteren Festphasen m_{miF2} bis m_{miFn} . Direkt am Originalschlamm werden nur wenige chemische Kennwerte bestimmt. Dazu gehören der pH-Wert und die Säure-/ Basekapazität. In diesen Fällen beeinflussen sowohl das Schlammwasser als auch die suspendierten Stoffe die Messergebnisse.

Im abgetrennten **Schlammwasser** können die gelösten Salze und Gase untersucht werden. Mögliche Veränderungen der Zusammensetzung des Schlammwassers bei der Separation bedürfen ergänzender Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit wurde davon ausgegangen, dass die im Schlammwasser gemessenen Stoffkonzentrationen repräsentativ für die Bulk-Lösung sind.

Analysen der **Feststoffe** werden überwiegend an getrockneten Proben durchgeführt. Da eine Trennung der Feststoffe vom Schlammwasser und der verschiedenen Festphasen voneinander nicht möglich ist und das Spülen der Schlammproben mit destilliertem Wasser oder organischen Lösungsmitteln zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung führen würde, können die Masseanteile m_{miF} im Feststoff nicht direkt gemessen werden. Sie werden unter Nutzung des physikalischen Schlamm-Modells aus den am Trockenrückstand gemessenen Konzentrationen m_{miTR} berechnet.

Im Hinblick auf die Charakterisierung des Umweltverhaltens der Schlämme sind von den Festphasen v. a. die eisenhaltigen Flocken (Ferrihydrit bzw. Goethit) und Carbonate (v. a. Calcit) von Bedeutung. Während letztere als definierte kristalline Phasen bezüglich ihrer Dichte und chemischen Zusammensetzung hinreichend genau beschrieben werden können, stellt sich die Situation insbesondere für Ferrihydrit und Goethit schwieriger dar.

Im physikalischen Schlamm-Modell werden die Dichte und chemische Zusammensetzung der eisenhaltigen Flocken als zu ermittelnde Zielgrößen definiert, während für die anderen Festphasen die in der Literatur angegebenen Dichten und die theoretische Zusammensetzung verwendet werden. Für die Gesamtbilanz ist der Anteil der verschiedenen Phasen am Feststoffanteil des Schlammes aus den Analyseergebnissen unter Nutzung des mineralogischen Modells zu ermitteln.

Unter ΔV_{GAS} und ΔV_{SAL} werden die durch die jeweiligen Komponenten bedingten **Volumenänderungen des Schlammwassers**

$$(67) \quad \Delta V_W = \Delta V_{\text{GAS}} + \Delta V_{\text{SAL}} = V_W - V_0$$

gegenüber dem reinen, gasfreien Wasser verstanden. Dieser Zusammenhang wird durch das **scheinbare molare Volumen** $V_{\text{mol}}^{\#}$ beschrieben:

$$(68) \quad V_{\text{mol}}^{\#} = \frac{\Delta V_W}{n} \quad [\text{m}^3/\text{mol}].$$

Dabei ist n die Stoffmenge des Gases/Gasgemisches bzw. Salzes/Salzgemisches im Schlammwasser.

Die Dichteänderung des Schlammwassers

$$(69) \quad \Delta \rho_W = \Delta \rho_{\text{GAS}} + \Delta \rho_{\text{SAL}} = \rho_W - \rho_0$$

resultiert aus der Masseerhöhung durch die gelösten Komponenten und die durch diese verursachte Volumenänderung des Schlammwassers.

Hinsichtlich der Analysegenauigkeit der Schlammichte ρ_S ergeben sich im Vergleich zur Messung der Schlammwasserdichte ρ_W Einschränkungen. Die Ursache dafür liegt in der Heterogenität der Schlammproben, die durch das Auftreten mehrerer Festphasen, deren unterschiedliches Absetzverhalten und relativ schnelles Sedimentieren hervorgerufen wird.

Die quantitative Beschreibung des Mehrphasensystems entsprechend Abb. 18 nur mit den direkt bestimmbaren oder bekannten Größen m_S , V_S , ρ_S , ρ_W , ρ_0 , $\rho_{F2} \dots \rho_{Fn}$, C_{miS} , C_{miW} , $m_{miF2} \dots m_{miFn}$ ist nicht möglich. Analytisch werden deshalb ergänzend die Masseanteile der verschiedenen Inhaltsstoffe m_{miTR} in getrockneten Schlammproben und die Masse m_{TR} des Trockenrückstandes erfasst.

Für die **Masse einer Schlammprobe** gilt:

$$(70) \quad m_S = m_0 + m_{\text{SAL}} + m_{\text{GAS}} + m_F.$$

Analytisch können die Massen der einzelnen Schlammkomponenten nicht explizit ermittelt werden, weil deren vollständige Trennung unmöglich ist. Darüber hinaus ist der Trocknungsprozess von originalen oder teilentwässerten Schlämmen mit Phasenübergängen verbunden. Relevante Prozesse in diesem Zusammenhang sind

- die Wasserbindung bei Ausfällung wasserhaltiger Salze,
- die Abgabe chemisch gebundenen Wassers aus Feststoffen und ausgefallenen wasserhaltigen Salzen,
- die adsorptive Bindung gelöster Komponenten an Feststoffen,
- der Verlust flüchtiger Komponenten wie HCl, CO₂ und NH₃,
- die Entgasung des Schlammwassers (N₂, O₂, Ar etc.) und
- die Festlegung von Gasen (z. B. Oxidbildung, Carbonatbildung).

Damit ist auch die summarische Bestimmung von Teilmassen einer Schlammprobe, wie $m_0 + m_{\text{GAS}}$ oder $m_{\text{SAL}} + m_F$, nur näherungsweise möglich.

Versteht man unter dem Trockenrückstand TR den bei der Trocknung einer Schlammprobe verbleibenden festen Anteil mit der Masse

$$(71) \quad m_{\text{TR}} \approx m_{\text{SAL}} + m_{\text{F}},$$

so ergibt sich aus der Gleichung (70) die Beziehung

$$(72) \quad m_{\text{S}} - m_{\text{TR}} \approx m_0 + m_{\text{GAS}}.$$

Aus dem analytisch bestimmten Masseverlust beim Trocknungsprozess lässt sich damit die Masse des gashaltigen, salzfreien (deionisierten) Wassers m_{pur} nach

$$(73) \quad m_{\text{pur}} = m_0 + m_{\text{GAS}} \approx m_{\text{S}} \cdot \text{WG}$$

bestimmen.

Die Schlüsselgrößen zur Lösung des Mehrphasensystems sind damit die Kennwerte **"Wassergehalt"** des Schlammes mit

$$(74) \quad \text{WG} = \frac{m_{\text{S}} - m_{\text{TR}}}{m_{\text{S}}} \approx \frac{m_0 + m_{\text{GAS}}}{m_{\text{S}}} = \frac{m_{\text{pur}}}{m_{\text{S}}} \quad [\text{kg/kg}]$$

bzw. der **"Trockenrückstand"** mit

$$(75) \quad \text{TR} = \frac{m_{\text{TR}}}{m_{\text{S}}} \approx \frac{m_{\text{F}} + m_{\text{SAL}}}{m_{\text{S}}} \quad [\text{kg/kg}].$$

Zwischen beiden Größen gilt die Beziehung

$$(76) \quad \text{TR} = 1 - \text{WG}.$$

Der Wassergehalt und der Trockenrückstand sind definierte analytische Kennwerte. Sie werden in der Laborpraxis routinemäßig aus dem Masseverlust bei der Trocknung unter 105 °C bis zur Massekonstanz nach DIN EN 12880 (PERINORM 2005) ermittelt. Die Unschärfe dieser Bestimmung infolge der stattfindenden Phasenübergänge wirkt sich auf alle darauf beruhenden Berechnungen aus. Insbesondere die Abgabe von chemisch gebundenem Wasser spielt hierbei eine Rolle. Methodische Betrachtungen zu dieser Problematik werden im Abschnitt 5.2.3 angestellt.

Der Salzgehalt des Schlammwassers kann durch die **Salinität**

$$(77) \quad \text{SAL} = \frac{m_{\text{SAL}}}{m_{\text{W}}} \quad [\text{g/kg}]$$

ausgedrückt werden.

Als Verhältnisgröße hat die Salinität den Vorteil, aus Teilmengen des Schlammwassers bestimmbar zu sein. Sie kann näherungsweise aus dem Filtrattrockenrückstand FTR nach Feinfiltration (0,45 µm) und der Dichte ρ_{W} des Schlammwassers berechnet werden:

$$(78) \quad \text{SAL} \approx \frac{\text{FTR}}{\rho_{\text{W}}} \quad [\text{g/kg}].$$

Die Unschärfe resultiert v. a. aus der Ausfällung wasserhaltiger Salze und dem Verlust flüchtiger Komponenten bei der Trocknung des Schlammwasserfiltrats.

Mit dem Filtrattrockenrückstand steht ein analytischer Kennwert für die **volumenbezogene Salinität** zur Verfügung:

$$(79) \quad \text{SAL}_V = \frac{m_{\text{SAL}}}{V_W} \approx \text{FTR} \quad [\text{g/l}].$$

Der Zusammenhang zwischen SAL und SAL_V ist über die Dichte des Schlammwassers gegeben:

$$(80) \quad \text{SAL} = \frac{\text{SAL}_V}{\rho_W}.$$

Mit der Gleichung (80) können die für Konzentrationsangaben in Masseanteilen (SAL und m_m in g/kg, kg/kg etc.) entwickelten Gleichungen des physikalischen Schlamm-Modells bei der Nutzung von Massekonzentrationen (SAL_V und C_m in g/l, mg/l etc.) entsprechend umgewandelt werden.

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Salinität des Schlammwassers ist ihre Berechnung aus den chemischen Analysen des Schlammwassers mittels

$$(81) \quad \text{SAL}_V = \sum_{i=1}^I C_{miW} > \sum_{i=1}^r C_{miW}$$

bzw.

$$(82) \quad \text{SAL} = \frac{\sum_{i=1}^I C_{miW}}{\rho_W} > \frac{\sum_{i=1}^r C_{miW}}{\rho_W}.$$

Dabei ist I die Gesamtzahl der gelösten Salzkomponenten und r die Zahl der analytisch bestimmten Kennwerte. Die Berechnung der volumenbezogenen Salinität SAL_V aus den chemischen Analysen der Wasserfiltrate und nachfolgend der Salinität SAL aus SAL_V und der Wasserdichte ρ_W gilt für wässrige Lösungen und Schlämme.

Die aus den Schlammwasseranalysen ermittelte Salinität nach Gleichung (82) ist bei der Betrachtung **wässriger Systeme** heranzuziehen. Da der Filtrattrockenrückstand die Stoffübergänge beim Trocknungsprozess berücksichtigt, ist diesem Kennwert bei der Interpretation der Analysenergebnisse **getrockneter Proben** der Vorzug zu geben.

Bei bekannter volumenbezogener Salinität SAL_V kann aus (16) und (80) für die Dichte des Schlammwassers die Gleichung

$$(83) \quad \rho_W = \frac{\rho_{\text{pur}}}{2} + \sqrt{\frac{\rho_{\text{pur}}^2}{4} + \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}_V}$$

und für die Salinität

$$(84) \quad \text{SAL} = -\frac{\rho_{\text{pur}}}{2 \cdot \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}}} + \sqrt{\frac{\rho_{\text{pur}}^2}{4 \cdot \rho_0^2 \cdot \beta_{\text{SAL}}^2} + \frac{\text{SAL}_V}{\rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}}}}$$

abgeleitet werden.

Ist ρ_{pur} nicht bekannt, folgt unter der vereinfachenden Annahme $\rho_{\text{pur}} \approx \rho_0$

$$(85) \quad \rho_W \approx \frac{\rho_0}{2} + \sqrt{\frac{\rho_0^2}{4} + \rho_0 \cdot \beta_{SAL} \cdot SAL_V}$$

und

$$(86) \quad SAL \approx -\frac{1}{2 \cdot \beta_{SAL}} + \sqrt{\frac{1}{4 \cdot \beta_{SAL}^2} + \frac{SAL_V}{\rho_0 \cdot \beta_{SAL}}}$$

Aus den Gleichungen (73), (77) und

$$(87) \quad m_W = m_0 + m_{GAS} + m_{SAL}$$

folgt für die **Masse des deionisierten Wassers**

$$(88) \quad m_{pur} = m_W \cdot (1 - SAL)$$

bzw. für die **Masse des Schlammwassers**

$$(89) \quad m_W = \frac{m_{pur}}{(1 - SAL)}$$

Daraus ergibt sich mit den Gleichungen (70) und (87) für die **Feststoffmasse**

$$(90) \quad m_F = m_S - m_W = m_S - \frac{m_{pur}}{(1 - SAL)}$$

und für die **Masse der gelösten Salze**

$$(91) \quad m_{SAL} = m_W \cdot SAL = \frac{m_{pur} \cdot SAL}{1 - SAL}$$

Sie kann alternativ aus den gemessenen Konzentrationen C_{miW} im Schlammwasser nach

$$(92) \quad m_{SAL} = \sum_{i=1}^I (C_{miW} \cdot V_W) > \sum_{i=1}^r (C_{miW} \cdot V_W)$$

berechnet werden.

Unter Nutzung der analytisch ermittelten Dichte des Schlammwassers ρ_W folgt aus (89) für das **Volumen des Schlammwassers**

$$(93) \quad V_W = \frac{m_W}{\rho_W} = \frac{m_{pur}}{\rho_W \cdot (1 - SAL)}$$

Für ein vorgegebenes Schlammvolumen V_S ist das **Volumen der suspendierten Feststoffe**

$$(94) \quad V_F = V_S - V_W = V_S - \frac{m_{pur}}{\rho_W \cdot (1 - SAL)}$$

bzw.

$$(95) \quad V_F = V_S \cdot \left(1 - \frac{m_{pur} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - SAL)} \right)$$

Aus den Gleichungen (92) und (93) ergibt sich für die **Masse der im Schlammwasser gelösten Salze** folgender Zusammenhang:

$$(96) \quad m_{\text{SAL}} = \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})} \cdot \sum_{i=1}^l C_{miW} > \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})} \cdot \sum_{i=1}^r C_{miW} .$$

Die Gleichung für das **Volumen des deionisierten Wassers**

$$(97) \quad V_{\text{pur}} = \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{pur}}}$$

setzt die Ermittlung der **Dichte des deionisierten Wassers** ρ_{pur} voraus. Diese kann bei bekannten Gasgehalten des Schlammwassers berechnet werden:

$$(98) \quad \rho_{\text{pur}} = \rho_0 + \Delta \rho_{\text{GAS}} .$$

Aufgrund des geringen Einflusses der gelösten Gase auf die Wasserdichte kann mit hinreichender Genauigkeit

$$(99) \quad \rho_{\text{pur}} \approx \rho_0$$

angenommen werden.

Bei bekannter Schlammwasserdichte und Salinität sowie Dichte des deionisierten Wassers berechnet sich dessen Volumen nach

$$(100) \quad V_{\text{pur}} = \frac{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})}{\rho_{\text{pur}}} \cdot V_{\text{W}} .$$

In Analogie zu den Gleichungen (92) und (96) können für die **Gesamtmasse der im Schlammwasser gelösten Gase** folgende Zusammenhänge angegeben werden:

$$(101) \quad m_{\text{GAS}} = \sum_{j=1}^m (C_{mjW} \cdot V_{\text{W}}) > \sum_{j=1}^s (C_{mjW} \cdot V_{\text{W}})$$

bzw.

$$(102) \quad m_{\text{GAS}} = \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})} \cdot \sum_{j=1}^m C_{mjW} > \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})} \cdot \sum_{j=1}^s C_{mjW} ,$$

wobei m die Gesamtzahl der gelösten Gase und s die Zahl der tatsächlich analysierten Gase ist.

Die **durch die gelösten Salze bedingte Volumenänderung des Schlammwassers** beträgt

$$(103) \quad \Delta V_{\text{SAL}} = m_{\text{pur}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{W}} \cdot (1 - \text{SAL})} - \frac{1}{\rho_{\text{pur}}} \right) .$$

Aus den Volumina des Schlammes V_{S} und seiner Komponenten Schlammwasser (V_{W}) und Feststoffanteil (V_{F}) lassen sich mit dem relativen Wasservolumen, relativen Feststoffvolumen und dem dem Feststoffvolumen zugehörigen Wasservolumen Verhältnissgrößen ableiten, die die Phasenverhältnisse charakterisieren. Als Verhältnissgrößen sind diese Kennwerte dimensionslos.

Das **relative Wasservolumen** χ beschreibt den Anteil des Schlammwasservolumens am Schlammvolumen

$$(104) \quad \chi = \frac{V_W}{V_S} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL})},$$

während das **relative Feststoffvolumen**

$$(105) \quad \upsilon = \frac{V_F}{V_S} = 1 - \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} = 1 - \chi$$

das Volumenverhältnis des Feststoffanteils zum Schlamm ausdrückt.

Das Verhältnis Schlammwasservolumen zu Feststoffvolumen eines Schlammes wird als **dem Feststoffvolumen zugehöriges Wasservolumen**

$$(106) \quad \sigma = \frac{V_W}{V_F} = \frac{m_{\text{pur}}}{V_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL}) - m_{\text{pur}}} = \frac{\chi}{1 - \chi}$$

bezeichnet.

Mit Hilfe dieser Verhältnisgrößen können die hergeleiteten Gleichungen für die Volumina des Schlammwassers, des Feststoffanteils und der durch gelöste Salze bedingten Volumenänderung des Schlammwassers vereinfacht werden:

$$(107) \quad V_W = V_S \cdot \chi$$

$$(108) \quad V_F = V_S \cdot (1 - \chi) = V_S \cdot \upsilon$$

$$(109) \quad \Delta V_{\text{SAL}} = V_S \cdot \left(\chi - \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_{\text{pur}}} \right).$$

Aus den Gleichungen (90) und (95) ergibt sich für die **Feststoffdichte**

$$(110) \quad \rho_F = \rho_S \cdot \frac{1 - \text{SAL} - \frac{m_{\text{pur}}}{m_S}}{1 - \text{SAL} - \frac{\rho_S \cdot m_{\text{pur}}}{\rho_W \cdot m_S}} = \rho_S \cdot \frac{1 - \frac{m_{\text{pur}}}{m_S \cdot (1 - \text{SAL})}}{1 - \chi}.$$

In die **Schlammichte** ρ_S gehen die Dichte des Schlammwassers und die Feststoffdichte gewichtet ein:

$$(111) \quad \rho_S = \frac{\rho_F \cdot V_F + \rho_W \cdot V_W}{V_F + V_W}.$$

Mit der Feststoffdichte ρ_F kann ein Kennwert rechnerisch ermittelt werden, der für weiterführende Betrachtungen zur Schlammalterung und Schlammsetzung von zentraler Bedeutung ist. Dabei ist zu beachten, dass ρ_F bei Vorhandensein mehrerer Festphasen im Schlamm eine gewichtete Dichte darstellt. Liegen aus chemischen und phasenanalytischen Untersuchungen Kenntnisse zur Art und Menge der verschiedenen Festphasen vor, kann die Dichte einer einzelnen Festphase berechnet werden. Von besonderem Interesse ist hierbei

die Dichte der eisenhaltigen Flocken für Rückschlüsse auf die Bindungsform des Eisens sowie zur Erklärung des Absetzverhaltens. Die Vorgehensweise dabei ist:

- Ermittlung von m_F , ρ_F und V_F mit Hilfe des physikalischen Modells;
- Berechnung der Massen der Festphasen m_{Fk} auf der Grundlage der chemischen und mineralogischen Untersuchungen;
- Berechnung der **Masse der eisenhaltigen Flocken** nach

$$(112) \quad m_{FFe} = m_F - \sum_{k=2}^n m_{Fk} ;$$

- Übernahme der Dichten für alle anderen als die zu untersuchende Festphase (mindestens jedoch für die Hauptkomponenten) aus der Literatur;
- Berechnung des Volumens der zu untersuchenden Festphase mit der Gleichung

$$(113) \quad V_{FFe} = V_F - \sum_{k=2}^n V_{Fk} = V_F - \sum_{k=2}^n \frac{m_{Fk}}{\rho_{Fk}} = V_S \cdot (1 - \chi) - \sum_{k=2}^n \frac{m_{Fk}}{\rho_{Fk}} ;$$

- Berechnung der Dichte der zu untersuchenden Festphase nach der Gleichung

$$(114) \quad \rho_{FFe} = \frac{m_{FFe}}{V_{FFe}} .$$

Bei mehr als einer Hauptkomponente mit unbekannter Dichte ist das System nicht lösbar.

Im Schlamm gelöste Gase und Salze werden i. d. R. im Schlammwasserfiltrat bestimmt. Die Angabe der Analysenergebnisse erfolgt als **Massekonzentration**

$$(115) \quad C_{miW} = \frac{m_{iW}}{V_W}$$

für die Salzkomponenten bzw. für die gelösten Gase entsprechend

$$(116) \quad C_{mjW} = \frac{m_{jW}}{V_W} .$$

Die Konzentrationen werden auf Volumenvorgaben bezogen. Die Umrechnung auf **Masseanteile** erfordert die Schlammwasserdichte ρ_W :

$$(117) \quad m_{miW} = \frac{m_{iW}}{m_W} = \frac{C_{miW}}{\rho_W}$$

bzw.

$$(118) \quad m_{mjW} = \frac{C_{mjW}}{\rho_W} .$$

Die analytisch ermittelten **Stoffkonzentrationen im Trockenrückstand** werden als Masseanteile

$$(119) \quad m_{miTR} = \frac{m_{iTR}}{m_{TR}}$$

angegeben. Daraus lässt sich der **stoffspezifische Trockenrückstand** eines Schlamminhaltsstoffes

$$(120) \quad m_{miTR \rightarrow S} = \frac{m_{iTR}}{m_S} = m_{miTR} \cdot \frac{m_{TR}}{m_S} = m_{miTR} \cdot TR$$

berechnen.

Da der Trockenrückstand sowohl von den festen Schlamminhaltsstoffen als auch den gelösten Salzen des Originalschlammes gebildet wird, muss zur stofflichen Charakterisierung der festen Schlammbestandteile der Trockenrückstand um die ausgefallenen Salze rechnerisch bereinigt werden. Dazu wird unter den oben genannten Einschränkungen angenommen, dass die Masse der aus dem Schlammwasser ausgefallenen Salze im Trockenrückstand der Masse der gelösten Salze m_{SAL} entspricht. Dann gilt für den **Salinitätsanteil am Trockenrückstand**

$$(121) \quad SAL_{W \rightarrow TR} = \frac{m_{SAL}}{m_{TR}} = \frac{m_{pur} \cdot SAL}{m_{TR} \cdot (1 - SAL)}.$$

Bezieht man die Masse der beim Trocknen aus dem Schlammwasser ausfallenden Salzkomponente i auf die Trockenmasse des Schlammes so erhält man den **stoffspezifischen Salinitätsanteil am Trockenrückstand**

$$(122) \quad m_{miW \rightarrow TR} = \frac{m_{iW}}{m_{TR}} = \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}.$$

In analoger Weise kann der Masseanteil der im Schlammwasser gelösten Komponente i als **stoffspezifischer Salinitätsanteil am Schlamm** angegeben werden:

$$(123) \quad m_{miW \rightarrow S} = \frac{m_{iW}}{m_S} = \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_S \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}.$$

Der **Salinitätsanteil am spezifischen Stoffgehalt im Trockenrückstand**

$$(124) \quad m_{miW \rightarrow iTR} = \frac{m_{iW}}{m_{iTR}} = \frac{m_{miW \rightarrow TR}}{m_{miTR}}$$

erfordert zur Berechnung den analytisch ermittelten Masseanteil m_{miTR} dieser Komponente im Trockenrückstand. Für flüchtige Komponenten wie z. B. Hydrogencarbonat gelten die Gleichungen (121), (122) und (124) nicht oder nur näherungsweise.

Der **stoffspezifische Feststoffanteil am Trockenrückstand**

$$(125) \quad m_{miF \rightarrow TR} = \frac{m_{iF}}{m_{TR}} = m_{miTR} - m_{miW \rightarrow TR} = m_{miTR} - \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}$$

ergibt sich aus der Differenz des für einen bestimmten Kennwert (z. B. Eisen) analytisch ermittelten Masseanteils m_{miTR} im Trockenrückstand und dem für diese Komponente nach

der Gleichung (122) berechneten stoffspezifischen Salinitätsanteil am Trockenrückstand. Letzterer setzt die Analyse des Kennwerts C_{miW} im Schlammwasser voraus.

Der **stoffspezifische Feststoffanteil am Schlamm** $m_{miF \rightarrow S}$ kann aus dem stoffspezifischen Feststoffanteil am Trockenrückstand (Gleichung (125)) und dem Trockenrückstand des Schlammes berechnet werden:

$$(126) \quad m_{miF \rightarrow S} = \frac{m_{iF}}{m_S} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot \frac{m_{TR}}{m_S} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot TR.$$

Der **Feststoffgehalt** FG_S eines Schlammes ist das Verhältnis der Feststoffmasse zur Schlammmasse. Diese Größe lässt sich mit Hilfe der Gleichung (90) für die Feststoffmasse herleiten:

$$(127) \quad FG_S = \frac{m_F}{m_S} = 1 - \frac{m_{pur}}{m_S \cdot (1 - SAL)}.$$

Analog wird der **Feststoffanteil am Trockenrückstand** FG_{TR} definiert:

$$(128) \quad FG_{TR} = \frac{m_F}{m_{TR}} = \frac{FG_S}{TR} = \frac{m_S}{m_{TR}} - \frac{m_{pur}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL)}.$$

Für eine konkrete Komponente beträgt der **Masseanteil am Feststoff**

$$(129) \quad m_{miF} = \frac{m_{iF}}{m_F} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot \frac{m_{TR}}{m_F} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot \frac{TR}{FG_S} = \frac{m_{miF \rightarrow TR}}{FG_{TR}}.$$

Durch Substitution der Terme $m_{miF \rightarrow TR}$ und m_{TR}/m_F entsprechend den Gleichungen (125) und (128) ergibt sich für diese Größe folgender Zusammenhang:

$$(130) \quad m_{miF} = \left(m_{miTR} - \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W} \right) : \left(\frac{m_S}{m_{TR}} - \frac{m_{pur}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL)} \right).$$

5.1.2 Physikalisches Schlamm-Modell für teilentwässerten Schlamm

Zur Verringerung des Salinitätsanteils am Trockenrückstand werden die Originalschlämme (oS) vor der Trocknung mechanisch eingedickt. Im Routinebetrieb der Labors erfolgt das i. d. R. durch Filtration oder mit Zentrifugen. Zur Anwendung des Formelapparates ist für den teilentwässerten Schlamm (tS) der Trockenrückstand TR_{tS} zu bestimmen.

Geht man davon aus, dass

- die Stoffkonzentration im Schlammwasser des originalen Schlammes der analytisch ermittelten Konzentration im abgetrennten und analysierten Schlammwasser entspricht und
- die Stoffkonzentration im Feststoff des eingedickten Schlammes (z. B. Filterkuchen) gleich der Stoffkonzentration im Feststoff des Originalschlammes ist,

gilt die Beziehung

$$(131) \quad m_{miF} = \frac{m_{iF}}{m_F} = \frac{m_{iFoS}}{m_{FoS}} = \frac{m_{iFts}}{m_{Fts}}.$$

Unter dieser Voraussetzung kann der aus den Analysen des Trockenrückstandes des eingedickten Schlammes und des abgetrennten Schlammwassers nach Gleichung (129) ermittelte Masseanteil eines Kennwertes am Feststoff m_{miF} auf eine Einheitsmasse des Originalschlammes umgerechnet werden. Für den **stoffspezifischen feststoffgebundenen Masseanteil am Originalschlamm** gilt:

$$(132) \quad m_{miF \rightarrow oS} = \frac{m_{iFoS}}{m_{oS}} = m_{miF \rightarrow TRts} \cdot \frac{m_{TRts}}{m_{Fts}} \cdot \frac{m_{FoS}}{m_{oS}} = m_{miF \rightarrow TRts} \cdot \frac{FG_{oS}}{FG_{TRts}} = m_{miF} \cdot FG_{oS}.$$

In analoger Weise kann die im Schlammwasser gelöste Komponente i nach Gleichung (123) als **stoffspezifischer salinitätsbedingter Masseanteil am Originalschlamm**

$$(133) \quad m_{miW \rightarrow oS} = \frac{m_{iWoS}}{m_{oS}} = \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_{oS} \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}$$

angegeben werden.

Daraus ergibt sich der gesamte **stoffspezifische Masseanteil am Originalschlamm** entsprechend

$$(134) \quad m_{mioS} = \frac{m_{ioS}}{m_{oS}} = m_{miW \rightarrow oS} + m_{miF \rightarrow oS}.$$

Bei Betrachtungen von Volumeneinheiten des originalen Schlammes erfolgt die Umrechnung mit Hilfe der gemessenen Schlamm-dichte ρ_{oS} auf die **stoffspezifische feststoffgebundene Massekonzentration im Originalschlamm** nach

$$(135) \quad C_{miF \rightarrow oS} = \frac{m_{iFoS}}{V_{oS}} = m_{miF \rightarrow oS} \cdot \rho_{oS}$$

bzw. als **stoffspezifische salinitätsbedingte Massekonzentration im Originalschlamm**

$$(136) \quad C_{miW \rightarrow oS} = \frac{m_{iWoS}}{V_{oS}} = m_{miW \rightarrow oS} \cdot \rho_{oS}.$$

Mit Hilfe des relativen Wasservolumens χ kann dieser Kennwert alternativ aus den chemischen Analysen des Schlammwassers nach

$$(137) \quad C_{miW \rightarrow oS} = C_{miW} \cdot \chi$$

berechnet werden oder bei bekannter Schlamm- und Schlammwasserdichte mit der Gleichung

$$(138) \quad C_{miW \rightarrow oS} = C_{miW} \cdot \frac{\rho_{oS}}{\rho_W} \cdot (1 - FG_{oS}).$$

Die **stoffspezifische Massekonzentration im Originalschlamm** ist die Summe aus feststoffgebundener und salinitätsbedingter Massekonzentration

$$(139) \quad C_{m_{iO}S} = \frac{m_{iO}S}{V_{oS}} = C_{m_{iW \rightarrow oS}} + C_{m_{iF \rightarrow oS}} \cdot$$

Unter Berücksichtigung der molaren Masse M [kg/mol] der jeweiligen Komponente i kann die Umrechnung auf die **spezifische feststoffgebundene Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm** [mol/m³] nach

$$(140) \quad C_{n_{iF \rightarrow oS}} = \frac{n_{iFoS}}{V_{oS}} = \frac{C_{m_{iF \rightarrow oS}}}{M_i}$$

bzw. auf die spezifische salinitätsbedingte Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm [mol/m³] entsprechend

$$(141) \quad C_{n_{iW \rightarrow oS}} = \frac{n_{iWoS}}{V_{oS}} = \frac{C_{m_{iW \rightarrow oS}}}{M_i}$$

erfolgen.

Für die **spezifische Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm** [mol/m³] gilt folglich

$$(142) \quad C_{n_{iO}S} = \frac{n_{iO}S}{V_{oS}} = C_{n_{iW \rightarrow oS}} + C_{n_{iF \rightarrow oS}} \cdot$$

Der **feststoffgebundene Anteil** [%] einer Komponente i am Gesamtgehalt dieser Komponente im Schlamm

$$(143) \quad FA_i = \frac{n_{iFoS}}{n_{iO}S} \cdot 100\% = \frac{m_{iFoS}}{m_{iO}S} \cdot 100\%$$

lässt sich aus den entsprechenden Stoffmengenkonzentrationen, den Massekonzentrationen bzw. den Masseanteilen berechnen:

$$(144) \quad FA_i = \frac{100\%}{\frac{C_{n_{iW \rightarrow oS}}}{C_{n_{iF \rightarrow oS}}} + 1} = \frac{100\%}{\frac{C_{m_{iW \rightarrow oS}}}{C_{m_{iF \rightarrow oS}}} + 1} = \frac{100\%}{\frac{m_{m_{iW \rightarrow oS}}}{m_{m_{iF \rightarrow oS}}} + 1}$$

bzw.

$$(145) \quad FA_i = \frac{C_{n_{iF \rightarrow oS}}}{C_{n_{iO}S}} \cdot 100\% = \frac{C_{m_{iF \rightarrow oS}}}{C_{m_{iO}S}} \cdot 100\% = \frac{m_{m_{iF \rightarrow oS}}}{m_{m_{iO}S}} \cdot 100\% \cdot$$

Die Formeln des physikalischen Schlamm-Modells für teilentwässerte Schlämme können für Umrechnungen der chemischen Zusammensetzung einer Schlammcharge auf Schlämme beliebiger Konsistenz genutzt werden. Damit werden Schlämme unterschiedlicher Feststoffgehalte miteinander vergleichbar.

5.1.3 Anwendung des physikalischen Schlamm-Modells auf Schlämme aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviere

5.1.3.1 Feststoffgehalt und Salinitätsanteil am Trockenrückstand

Bei den untersuchten Frischschlämme handelt es sich je nach Technologie der Schlammberäumung überwiegend um Dünnschlämme mit Trockenrückständen von ca. 0,1 Ma.-% bis 1,5 Ma.-% (Abb. 19). Ausnahmen sind der Carbonatschlamm aus der GWRA Jänschwalde ($TR_{oS} \approx 11$ Ma.-%) und der saure Schwertmannitschlamm aus der Versuchsanlage zur 1. Behandlungsstufe der GWRA Tzschelln ($TR_{oS} \approx 20$ Ma.-%).

Die Trockenrückstände der Altschlämme aus den Stapelbecken liegen in der gleichen Größenordnung wie die der entsprechenden Frischschlämme bzw. geringfügig höher. Es wurden Werte von etwa 3 ... 9 Ma.-% gemessen.

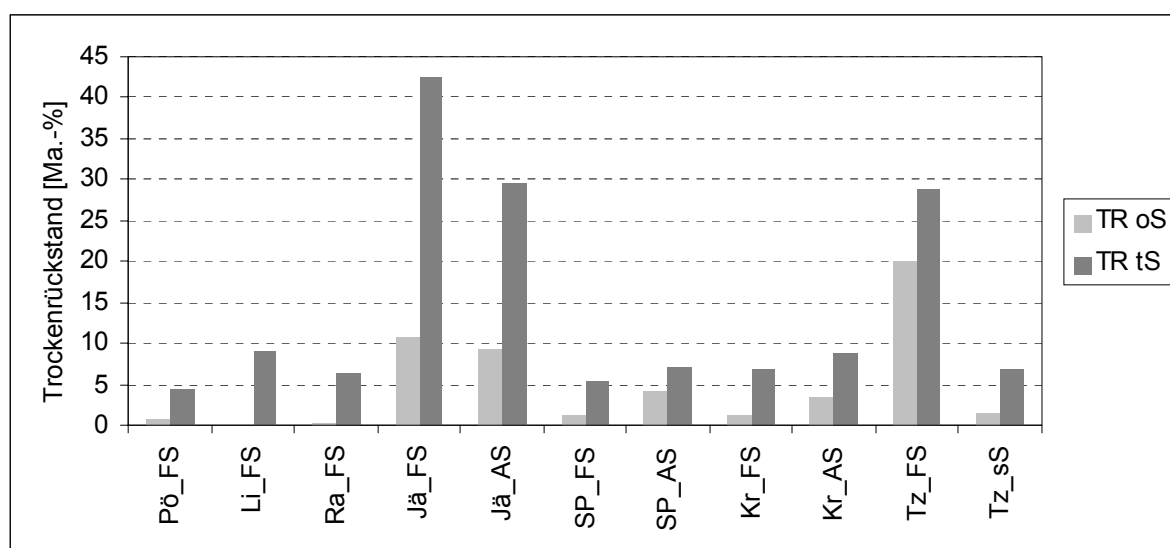


Abb. 19: Trockenrückstände der originalen und teilentwässerten Schlämme (Pö...GWRA Pößnitz, Li...GWRA Lichterfeld, Ra...GWRA Raitz, Jä...GWRA Jänschwalde, SP...GWRA Schwarze Pumpe, Kr...GWRA Kringelsdorf, Tz... GWRA Tzschelln, FS...Frischschlamm, AS...Altschlamm, sS...synthetischer Schlamm)

Die hohen Gehalte an Schlammwasser in den Frisch- und Altschlämme können mittels mechanischer Entwässerung nur bedingt verringert werden. Durch gravitative Entwässerung über Grobfilter werden Trockenrückstände in den teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) von etwa $TR_{tS} = 5 \dots 10$ Ma.-% erreicht. Bei den carbonatreichen Schlämme der GWRA Jänschwalde sind mit dieser Methodik Trockenrückstände von $TR_{tS} = 30 \dots 40$ Ma.-% möglich. Der saure Schwertmannitschlamm konnte durch die Filtration auf $TR_{tS} \approx 30$ Ma.-% eingedickt werden.

Beim Trocknungsprozess der Proben bilden sich aus den im Schlammwasser gelösten Komponenten Festphasen. Die Quantifizierung des daraus resultierenden Salinitätsanteils am Trockenrückstand der originalen bzw. teilentwässerten Schlämme $SAL_{W \rightarrow TR}$ erfolgte mit Gleichung (121). Dazu wurde auf Grundlage der chemischen Analysen der Schlammwässer

(Anl. 8) die volumenbezogene Salinität SAL_V nach Gleichung (81) berechnet. Hierbei sind die gemessenen Konzentrationen an

- anorganischem Kohlenstoff aus der Säurekapazität $K_{S4,3}$ als Hydrogencarbonat HCO_3^- ,
- organischem Kohlenstoff (DOC) als CH_2O ,
- As als AsO_4^{3-} ,
- Si als H_4SiO_4 ,
- Ammonium-N als NH_4^+ ,
- Phosphat-P als PO_4^{3-} und
- Sulfat-S als SO_4^{2-}

eingegangen.

Mit den Gleichungen (85) und (86) wurden die Schlammwasserdichten ρ_w bzw. die Salinität SAL berechnet. Die dazu erforderliche Dichte ρ_0 und der Salinitätskoeffizient β_{SAL} ergeben sich aus den Gleichungen (3) bzw. (18) für $20^\circ C$ zu $\rho_0 = 0,998204 \text{ g/cm}^3$ und $\beta_{SAL} = 0,7623 \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}$.

Die Berechnung der Feststoffgehalte in den originalen (FG_{oS}) und teilentwässerten (FG_{tS}) Schlämmen erfolgte mit Hilfe der Gleichung (127) und die Berechnung des aus dem Feststoffgehalt eines Schlammes resultierenden Masseanteils im Trockenrückstand des originalen (FG_{TRoS}) bzw. teilentwässerten (FG_{TRtS}) Schlammes nach Gleichung (128). Die Ergebnisse sind Anl. 20 zusammenfassend dargestellt.

Die Berechnungen bestätigen, dass zwischen der Salinität SAL und der volumenbezogenen Salinität SAL_V nur marginale Unterschiede (Abweichung $<0,2 \%$) bestehen, die vor dem Hintergrund der analytischen Unschärfen vernachlässigt werden können.

Bis auf den Carbonat- und Schwertmannitschlamm ist in den Frischschlämmen der Feststoffgehalt mit $FG_{oS} < 1,2 \text{ Ma.-%}$ gering (Abb. 20).

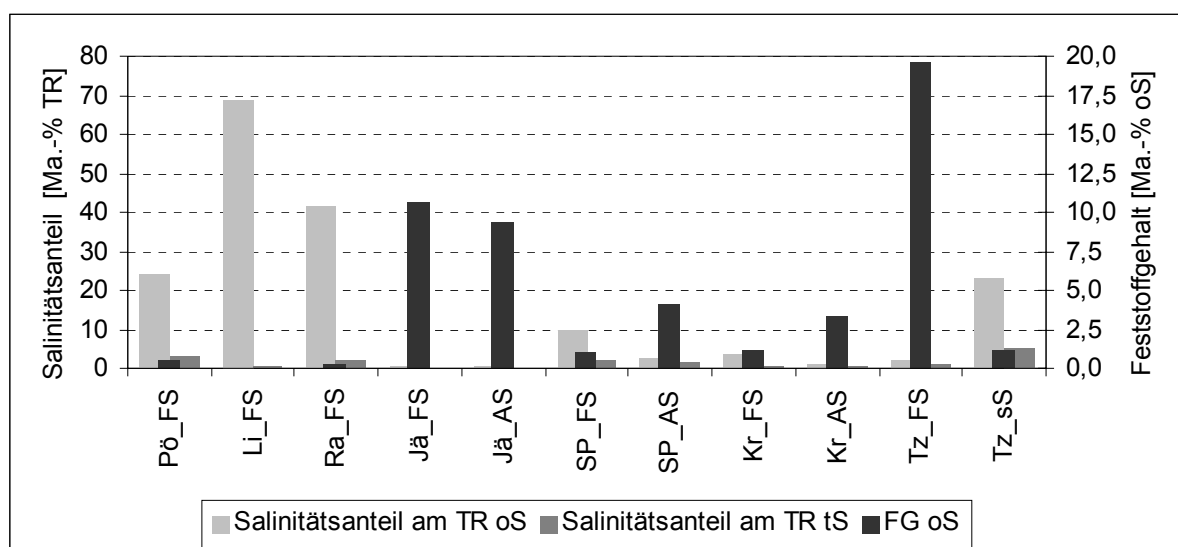


Abb. 20: Salinitätsanteile in den Trockenrückständen der originalen und teilentwässerten Schlämme sowie Feststoffgehalte in den Originalschlämmen

Die Altschlämme weisen höhere Feststoffgehalte auf, ohne dass wesentliche Entwässerungseffekte zu beobachten wären. Dennoch ergeben sich durch die vergleichsweise einfach praktizierbare Phasentrennung erhebliche Verbesserungen hinsichtlich der Auswertung der chemischen Feststoffanalysen. Es werden salinitätsbedingte Masseanteile in den Trockenrückständen der teilentwässerten Schlämme ($SAL_{W \rightarrow TRIS}$) von weniger als 5 Ma.-% erreicht. Der feststoffbedingte Anteil am Trockenrückstand (FG_{TRIS}) steigt dadurch auf über 95 Ma.-%.

5.1.3.2 Chemische Eigenschaften der Originalschlämme

Die **pH-Werte** der Eisenhydroxidschlämme liegen einheitlich zwischen 7,3 und 8,5 (Abb. 21), während die **Säurekapazitäten** $K_{S4,3}$ große Unterschiede aufweisen. Sie bewegen sich zwischen 18 und 1500 mmol/l. Dieses enorme Spektrum beruht im Wesentlichen auf zwei Effekten, den unterschiedlichen Feststoffgehalten und dem verschiedenen Puffervermögen der Festphasen. Letzteres wird beim Bezug des Säureverbrauchs auf die Feststoffmasse deutlich. Die Werte liegen zwischen 1 mmol/g F (Altschlamm GWRA Kringelsdorf) und 14 mmol/g F (Frischschlamm GWRA Jänschwalde).

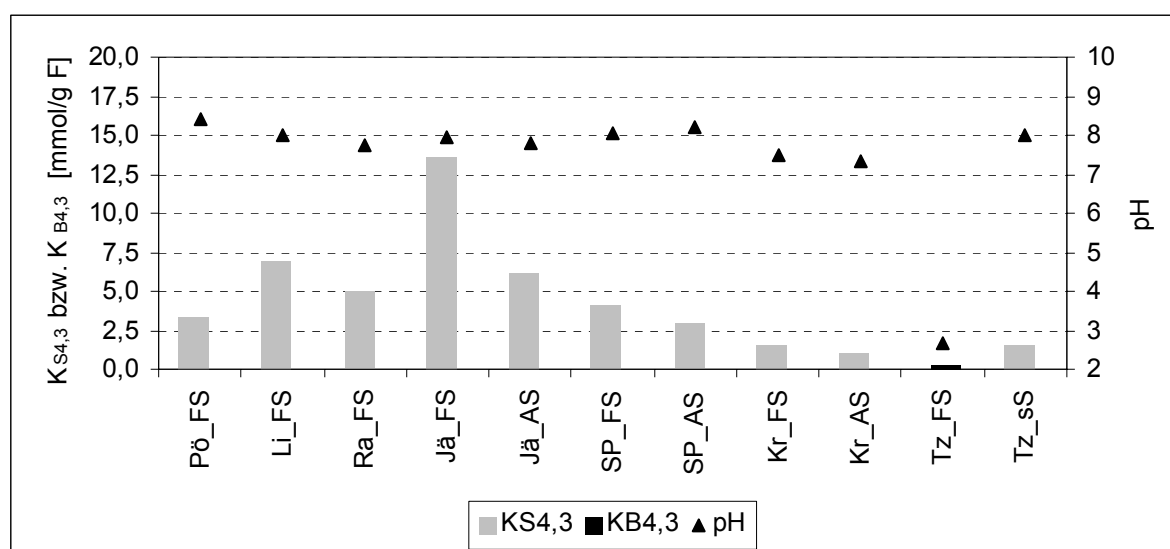


Abb. 21: Säure- bzw. Basekapazitäten und pH-Werte der Originalschlämme

Der Schwertmannitschlamm mit $pH = 2,7$ wies eine Basekapazität $K_{B4,3}$ von 40 mmol/l auf. Bezogen auf den hohen Feststoffanteil ($FG_{OS} \approx 20$ Ma.-%) beträgt die Basekapazität $K_{B4,3}$ nur 0,2 mmol/g F.

5.1.3.3 Chemische Kennzeichnung der Schlammwässer

Die **pH-Werte** der untersuchten Schlammwässer liegen mit $pH = 7,4$ bis $pH = 8,1$ im neutralen bis schwach alkalischen Bereich (Abb. 22). Eine Ausnahme bildet mit $pH \approx 2,6$ der saure Schwertmannitschlamm der Versuchsanlage Tzschelln.

Die **Säurekapazitäten** $K_{S4,3}$ belegen ein unterschiedliches Säurepuffervermögen der Schlammwässer. Mit $K_{S4,3} \approx 0,4$ mmol/l ist aufgrund der Versuchsdurchführung (schrittweise Zugabe der Kalkmilch) erwartungsgemäß die Wasserphase des synthetisch hergestellten Schlammes am geringsten gepuffert. Die Frischschlämme aus den GWRA weisen Säurekapazitäten der Schlammwässer von 0,6 bis 2,6 mmol/l auf. Das Schlammwasser des sauren Schwertmannitschlammes war durch eine Basekapazität von $K_{B4,3} = 9,9$ mmol/l gekennzeichnet.

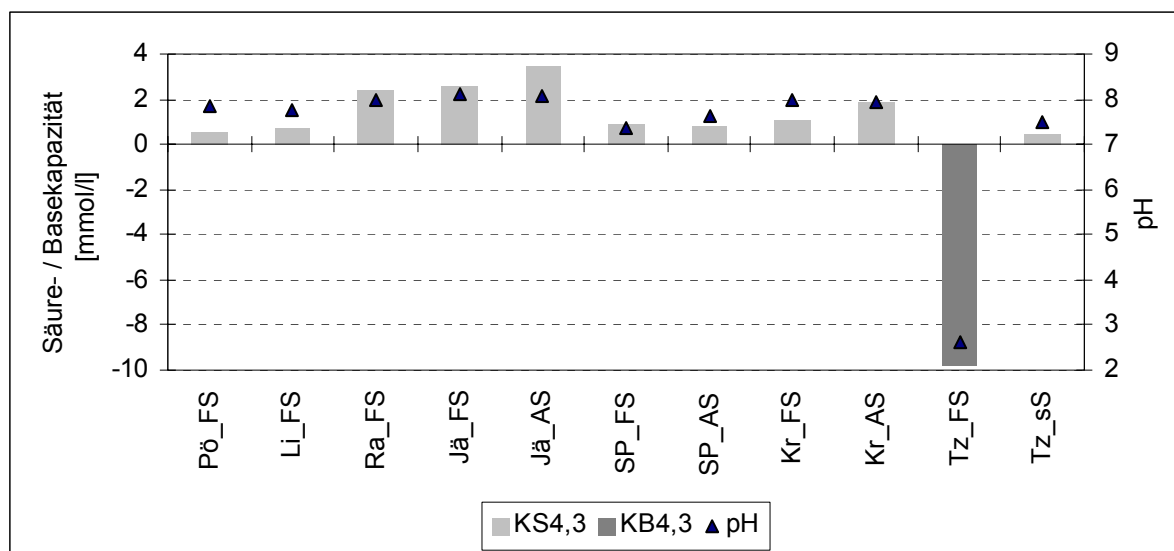


Abb. 22: Säurekapazität $K_{S4,3}$, Basekapazität $K_{B4,3}$ und pH-Wert der Schlammwässer (Basekapazität mit negativem Vorzeichen dargestellt)

Gegenüber den Frischschlammern werden in vergleichbaren Chargen der Altschlämme für die wässrige Phase gleiche oder erhöhte Säurekapazitäten gemessen. Schlämme mit deutlichen Anteilen an leicht abbaubaren organischen Inhaltsstoffen (GWRA Jänschwalde, Kringelsdorf) sind in den Stapelbecken durch Respirationprozesse und Carbonatisierung gekennzeichnet. Das äußert sich in Verfärbungen - braune Tönung der Matrix durch feinverteilte organische Substanz, Schwarzfärbung organischer Makropartikel, weiße Calcitauflösungen infolge lokaler Übersättigung - sowie in einem Anstieg der Hydrogencarbonatkonzentration im Schlammwasser. Enthalten die Schlämme aufgrund der Prozessführung keine oder nur geringe Anteile an leicht abbaubaren organischen Inhaltsstoffen (GWRA Schwarze Pumpe) unterscheiden sich die Säurekapazitäten der Frisch- und Altschlämme nur geringfügig.

Die Gesamtgehalte an gelöstem **Kohlenstoff** (DC) variieren in den verschiedenen GWRA erheblich (Abb. 23). Die Messwerte liegen zwischen 9 mg/l und 45 mg/l. Dabei weisen die Frisch- und Altschlämme einer GWRA ein ähnliches Konzentrationsniveau sowie ähnliche Anteile an gelöstem organischen (DOC) und anorganischen (DIC) Kohlenstoff auf. Gewöhnlich sind die Konzentrationen der Kohlenstofffraktionen im Altschlamm gegenüber dem entsprechenden Frischschlamm etwas erhöht.

Die DOC-Werte bewegen sich in recht engen Grenzen zwischen 2,4 mg/l (GWRA Lichterfeld) und 9,8 mg/l (saurer Schwertmannitschlamm). In den Frischschlammern kann der gelöste organische Kohlenstoff v. a. auf Huminstoffe des Grubenwassers zurückgeführt

werden. Die Erhöhung der DOC-Konzentrationen der Altschlämme im Vergleich zu den entsprechenden Frischschlämmen wird durch den Abbau organischer Substanz bedingt.

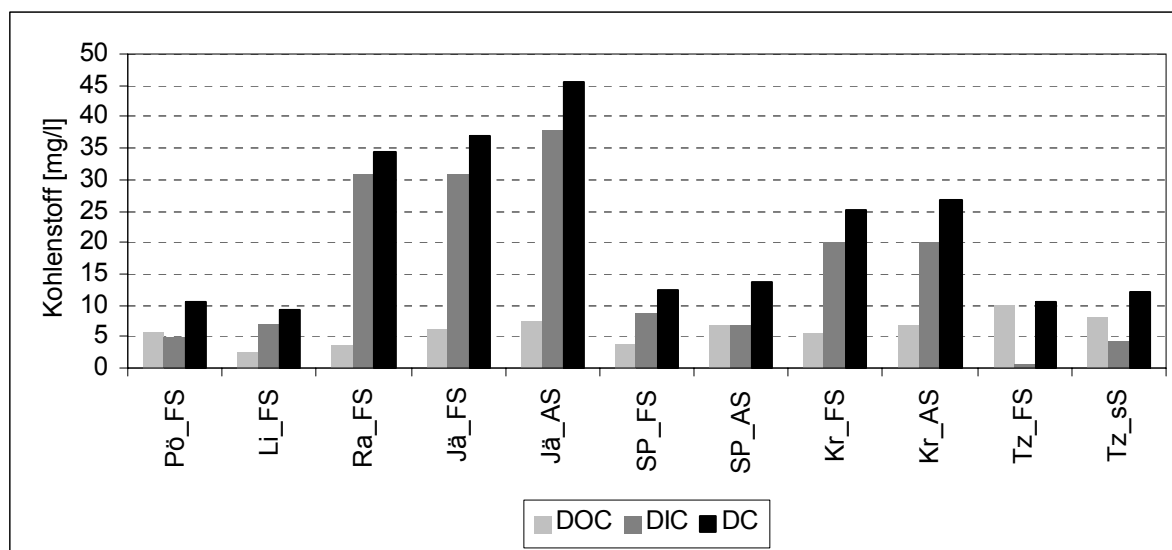


Abb. 23: Kohlenstoffkonzentration in den Schlammwässern

Die Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff (DIC) in den untersuchten Proben unterscheiden sich wesentlich stärker als beim DOC. Während im sauren Schwertmannitschlamm fast kein anorganischer Kohlenstoff nachgewiesen wurde, weisen die Schlämme aus den GWRA Raitzta und Jänschwalde DIC-Werte bis 38 mg/l auf. Der deutliche Anstieg des DIC vom Frisch- zum Altschlamm Jänschwalde beruht auf der Respiration organischer Substanz und der damit verbundenen Freisetzung von Hydrogencarbonat.

Die **Gesamtmineralisation** der Schlammwässer liegt zwischen $SAL_V = 350$ mg/l (Frischschlamm GWRA Kringelsdorf) und $SAL_V \approx 4600$ mg/l (saurer Schwertmannitschlamm). Damit kann der Arbeitsbereich bei der Untersuchung von Schlämmen aus GWRA der Lausitz hinsichtlich der Salinität der Schlammwässer von wenigen Hundert mg/l bis etwa 5 g/l umrissen werden.

Für die neutralen und schwach alkalischen Schlämme ergibt sich zwischen der **Salinität** der Porenwässer und deren **elektrischer Leitfähigkeit** ein annähernd linearer Zusammenhang (Anl. 21). Der saure Schwertmannitschlamm wird im Vergleich dazu durch einen überproportionalen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit gekennzeichnet, der auf die hohe Aktivität der Hydroniumionen zurückzuführen ist. ROSSUM (1975) gibt für H^+ bei 25 °C eine Äquivalentleitfähigkeit von $349,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}(\text{eq})$ an. Demgegenüber beträgt dieser Wert beispielsweise für Sulfat $79,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}(\text{eq})$ und für Calcium nur $59,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}(\text{eq})$.

Das dominierende Kation in den Schlammwässern ist **Calcium**, gefolgt von **Magnesium** und **Natrium** (Abb. 24). **Kalium** (< 20 mg/l) und **Strontium** ($< 3,5$ mg/l) treten in geringen Konzentrationen auf (Abb. 25). Bis auf Calcium und Strontium sind die Gehalte an diesen Ionen weitgehend auf die Beschaffenheit der behandelten Rohwässer zurückzuführen. Die Zugabe von CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei der Wasserbehandlung hat eine Aufhärtung zur Folge. Dies wird beim Vergleich der Calciumkonzentration in den Schlammwässern des sauren Schwertmannitschlammes und des synthetisch hergestellten Schlammes deutlich.

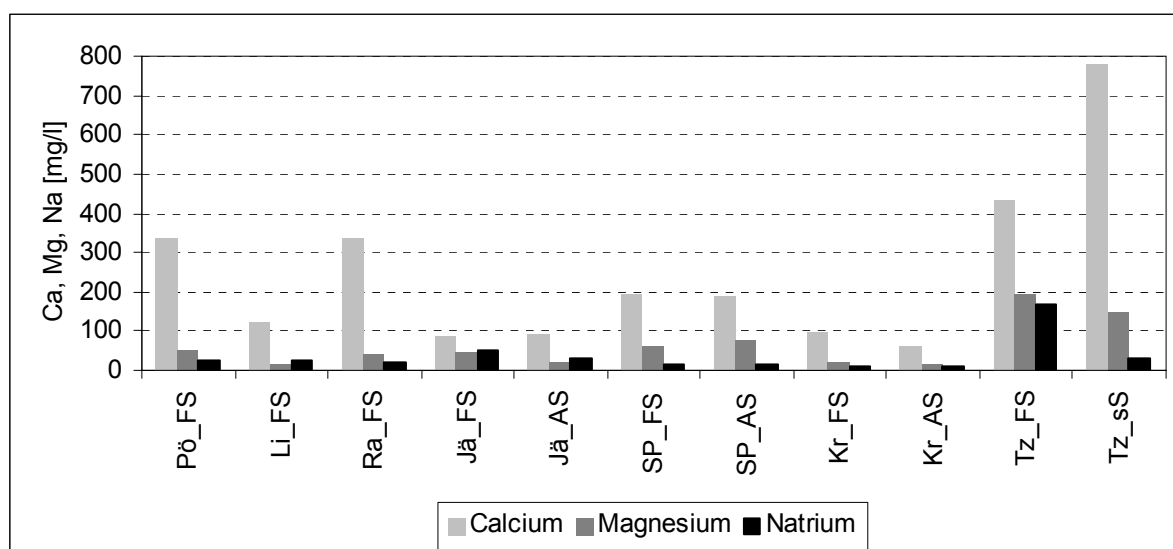


Abb. 24: Konzentration von Calcium, Magnesium und Natrium in den Schlammwässern

Die Konzentrationsniveaus von Calcium, Magnesium und Natrium unterscheiden sich zwischen den verschiedenen GWRA erheblich, wogegen die wässrigen Phasen der Frisch- und Altschlämme einer GWRA vergleichbare Gehalte aufweisen.

Der Frischschlamm Jänschwalde, Schwarze Pumpe und der saure Schwertmannitschlamm Tzschelln zeichnen sich durch hohe molare Verhältnisse Mg : Ca von 0,88, 0,50 bzw. 0,74 aus. Die Ursache dafür wird in einer stärker marinen Beeinflussung der tertiären Briesker Schichten im nordöstlichen und östlichen Bereich des Lausitzer Braunkohlereviere gesehen. BRAUSE & RASCHER (1989) wiesen diesen Effekt anhand der MgO-Gehalte im 2. Miozänen Flöz nach.

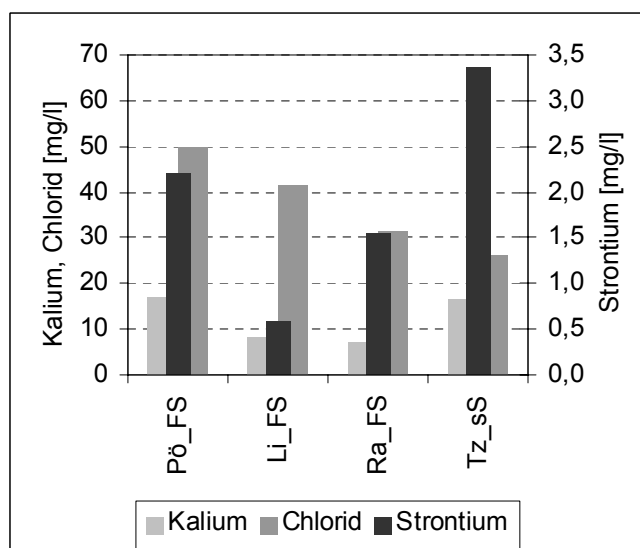


Abb. 25: Konzentration von Kalium, Chlorid und Strontium in den Schlammwässern

Bei den Anionen dominiert Sulfat vor Hydrogencarbonat und Chlorid. Die **Sulfat**konzentrationen variieren je nach Herkunft der Rohwässer erheblich. Bei Rohwässern aus Hochkippenbrunnen des Tagebaues Nochten werden im Schlammwasser bis über 3000 mg/l Sulfat festgestellt (Abb. 26). Diese Konzentrationen liegen in der Größenordnung der Rohwässer im Raum Nochten (UHLMANN & ARNOLD 2003). Geringer mineralisierte Zulaufwässer zu den

anderen untersuchten GWRA führen zu Sulfatkonzentrationen unter 1000 mg/l im Schlammwasser.

Die Konzentrationen von **Hydrogencarbonat** sind insgesamt etwa eine Größenordnung geringer als die von Sulfat. Es werden Hydrogencarbonatgehalte bis etwa 150 mg/l in den Frischschlämmen erreicht. In den Altschlämmen sind die Konzentrationen geringfügig höher.

Die **Chlorid**konzentrationen liegen überwiegend im Bereich 20 ... 50 mg/l und entsprechen damit denen in den gewachsenen Grundwasserleitern (LUA 2002, GRÖSCHKE et al. 2002). Hohe Chloridkonzentrationen im nordöstlichen Untersuchungsgebiet werden wie bei Magnesium als Indiz für eine stärkere marine Beeinflussung im Tertiär angesehen. Erhöhte Chlorid- und Natriumkonzentrationen im Bereich der Tagebaue Nochten und Reichwalde können neben mariner Überprägung auch durch geogene Versalzung begründet sein. DARBINJAN (1989) hat salinar überprägte Kohlen in der Ostlausitz nachgewiesen.

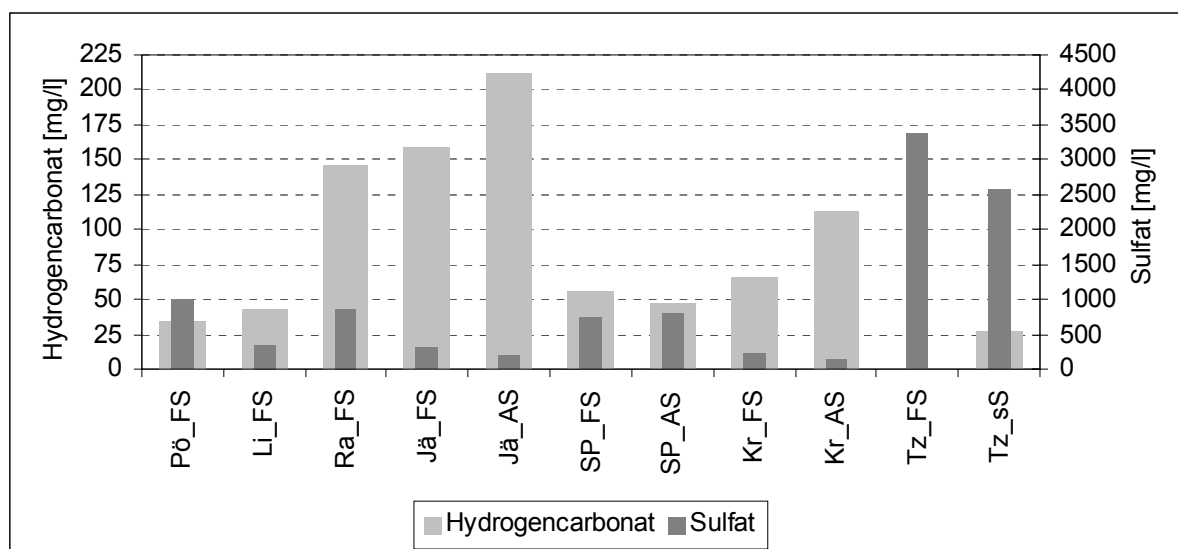


Abb. 26: Konzentration von Hydrogencarbonat und Sulfat in den Schlammwässern

Ammonium war in den Schlammwässern aus den GWRA Jänschwalde und Kringelsdorf nur in geringen Konzentrationen ($< 0,4 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$) enthalten. In der GWRA Schwarze Pumpe liegen die entsprechenden Werte zwischen $0,5 \text{ mg/l}$ und $1,0 \text{ mg/l}$. In den anderen GWRA wurden $1,2 \text{ mg/l}$ bis maximal $3,0 \text{ mg/l NH}_4\text{-N}$ gemessen.

Orthophosphat wird in den GWRA mit dem Eisen gefällt. Die gemessenen Konzentrationen im Schlammwasser lagen daher bis auf wenige Ausnahmen unter 10 µg/l .

Kieselsäure ist in den Schlammwässern nur in geringen Konzentrationen enthalten. Mit Ausnahme des sauren Schwertmannitschlammes (26 mg/l Si) liegen in den anderen Schlammwässern die Messwerte unter 6 mg/l Si . Bei der Behandlung des Rohwassers in den GWRA werden unterschiedlich hohe Anteile der Kieselsäure gefällt.

Eisen und **Aluminium** sind in den neutralen und schwach alkalischen Schlammwässern kaum enthalten. Die Anhebung des pH-Wertes auf Werte von etwa $\text{pH} = 7,5 \dots 8,5$ hat eine fast vollständige Ausfällung dieser Elemente zur Folge. Die gemessenen Konzentrationen liegen in den meisten Fällen unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Im sauren Schwertmannitschlamm wurde die Eisenkonzentration des Schlammwassers mit 330 mg/l

bestimmt, wobei der überwiegende Teil als Fe^{2+} vorlag. Die Aluminiumkonzentration in dieser Probe betrug 2,2 mg/l. Auffällig ist der hohe **Mangangehalt** von 17,2 mg/l. Bis auf den synthetischen Schlamm Tzschelln liegt in der wässrigen Phase der anderen Schlämme die Mangankonzentration unter 0,3 mg/l. Die langsame und dosierte Zugabe des Flockungsmittels bei der Herstellung des synthetischen Schlammes hat die Manganfällung limitiert. In dieser Probe wurde Mangan mit 1,6 mg/l im Schlammwasser nachgewiesen.

Typische Schwermetalle und Metalloide in den bergbaubürtigen Rohwässern sind **Arsen, Cobalt, Nickel** und **Zink**. Die Analyse des Porenwassers des Schwertmannitschlammes charakterisiert die Konzentrationsniveaus dieser Komponenten in den bergbaubeeinflussten Grund- und Oberflächenwässern. Arsen wies eine Konzentration von 3 $\mu\text{g/l}$ auf, Cobalt von 0,6 mg/l, Nickel von 0,8 mg/l und Zink von 1,4 mg/l. In den Schlammwässern der neutralen und schwach alkalischen Schlämme sind diese Elemente in sehr geringen Konzentrationen enthalten. Die Schwermetalle **Blei, Chrom, Kupfer, Cadmium** spielen eine untergeordnete Rolle. Ihre Konzentrationen wurden exemplarisch im Wasser des Schlammes aus der GWRA Pößnitz analysiert. Die Messwerte lagen unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen (Anl. 8).

Anhand der chemischen Analysen wurden mit Hilfe des Programmes PHREEQC für die Schlammwässer die **Sättigungsindizes** für Calcit und Gips berechnet (Abb. 27).

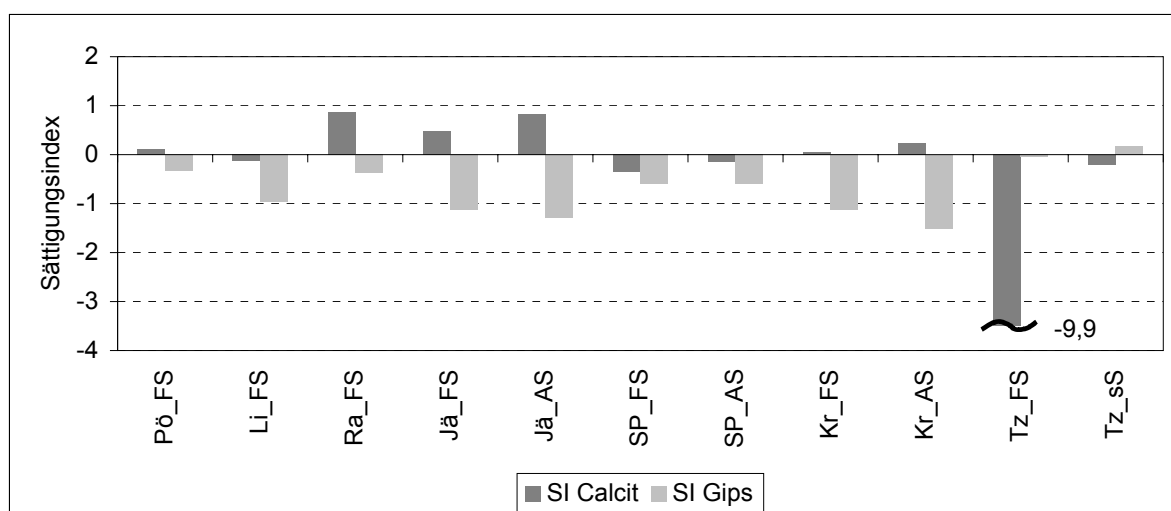


Abb. 27: Sättigungsindizes der Schlammwässer für Calcit und Gips

Der synthetisch erzeugte Eisenhydroxidschlamm der GWRA Tzschelln zeigt beim Sättigungsindex für **Gips** mit $\text{SI}_{\text{Gips}} = 0,17$ im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Schlämmen eine leichte Übersättigung an. Auch im sauren Schwertmannitschlamm steht das Schlammwasser annähernd im Gipsgleichgewicht ($\text{SI}_{\text{Gips}} = -0,05$). In den Schlämmen dieser GWRA kann mit der Kristallisation von Gips gerechnet werden, während für die neutralen und schwach alkalischen Schlämme der anderen GWRA Gips als Mineralneubildung in den Reaktionsräumen der GWRA und Stapelbecken unwahrscheinlich ist.

Die Schlammwasserproben stehen mit Ausnahme des Schwertmannitschlammes ($\text{SI}_{\text{Calcit}} = -9,9$) annähernd im Lösungsgleichgewicht mit **Calcit**. Die berechneten Sättigungsindizes betragen $\text{SI}_{\text{Calcit}} = -0,35$ bis $\text{SI}_{\text{Calcit}} = +0,86$. Hohe Sättigungsindizes korrespondieren dabei mit erhöhten Gehalten an Hydrogencarbonat. Sie sind Ausdruck einer

nicht abgeschlossenen Carbonatfällung in den Frischschlämmen bzw. der Respiration organischer Substanz in den Altschlämmen. Calcituntersättigung ist aufgrund der Befunde aus den mineralogischen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 5.2.2) nicht zu erwarten. Negative Sättigungsindizes werden auf Unschärfen bei den pH-Messungen zurückgeführt.

Die Konzentrationen der im Schlammwasser gelösten Salze gehen in die Quantifizierung und Bewertung des Salinitätsanteils am Trockenrückstand einer Schlammprobe sowie in die Berechnung der Feststoffzusammensetzung ein (Abschnitte 5.1.3.4 und 5.1.3.5).

5.1.3.4 Zusammensetzung der Trockenrückstände teilentwässerter Schlämme

Die Ergebnisse der physikalischen und chemischen Analysen der Trockenrückstände der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) sind in Anl. 8 dargestellt. Wie die Betrachtungen zum **Salinitätsanteil am Trockenrückstand** der originalen und teilentwässerten Schlämme gezeigt haben, müssen für Betrachtungen zu den Festphasen der Originalschlämme die Messwerte um den salinitätsbedingten Anteil korrigiert werden. Bei diesen Berechnungen wurde angenommen:

- Die chemische Zusammensetzung des abfiltrierten Schlammwassers ändert sich im Verlauf der Filtration nicht und entspricht der des Schlammwassers im teilentwässerten Schlamm (Filterkuchen).
- Das Hydrogencarbonat des Schlammwassers fällt bei der Probentrocknung zu rund 50% aus, während H_2CO_3 und CO_2 ausgasen.

Der **Masseanteil einzelner Schlamminhaltsstoffe am Feststoff** m_{miF} wurde mit Hilfe der Gleichung (130) berechnet.

Die neutralen und schwach alkalischen Schlämme zeigten bei allen untersuchten Kennwerten ein ähnliches Verhältnis von feststoff- und salinitätsbedingtem Anteil im Trockenrückstand (Anl. 22). Die Elemente Eisen, Aluminium, Silicium, Phosphor, der anorganische und organische Kohlenstoff sowie die Schwermetalle und Arsen resultieren fast vollständig aus den Festphasen der Schlämme. Je nach Salinität der Schlammwässer und Wassergehalt der Filterkuchen stammen erhebliche Anteile von Calcium, Magnesium, Strontium aus der wässrigen Phase. Bei Natrium, Kalium, Chlor und Schwefel dominiert in vielen Fällen der salinitätsbedingte Anteil.

Der saure Schwertmannitschlamm weist ein anderes Verteilungsmuster auf. Die Erdalkalimetalle und Mangan im Trockenrückstand sind überwiegend Fällungsprodukte gelöster Salze. Die Schwermetalle sowie Silicium und Aluminium können teilweise auf das Schlammwasser zurückgeführt werden. Im Vergleich zum neutralen Frischschlamm der GWRA Tzschelln fällt der hohe Anteil von Schwefel (Sulfat) auf, der im Feststoff des Schlammes gebunden ist.

Aus den Betrachtungen wird deutlich, dass in Abhängigkeit von der Art der Schlämme bestimmte Komponenten der getrockneten Proben ganz oder vollständig aus dem Schlammwasser stammen. Der Salinitätsanteil am Trockenrückstand $\text{SAL}_{\text{W} \rightarrow \text{TR}}$ ist als summarische Größe daher nicht geeignet, Rückschlüsse auf den Salinitätsanteil eines bestimmten Elementes zu ziehen. So wurde beispielsweise der Salinitätsanteil des Schlammes der GWRA Lichterfeld durch Filtration von 69 Ma.-% TR_{OS} auf 0,6 Ma.-% TR_{IS}

reduziert (vgl. Anl. 20). Der Salinitätsanteil am Schwefel im getrockneten Filterkuchen beträgt jedoch 48 Ma.-%.

Wegen des hohen Wasserbindungsvermögens der Schlämme wurden Berechnungen zum Verhältnis der salinitätsbedingten Stoffgehalte zu den jeweiligen Gesamtgehalten im Trockenrückstand durchgeführt. Der **Salinitätsanteil am spezifischen Stoffgehalt im Trockenrückstand** $m_{miW \rightarrow iTR}$ ist für Trockenrückstände von 0 bis 40 Ma.-% nach Gleichung (124) berechnet worden. In der Abb. 28 sind die Ergebnisse für zwei Proben beispielhaft dargestellt. Die Probe C repräsentiert dabei die neutralen und schwach alkalischen, unterschiedlich carbonathaltigen Eisenhydroxidschlämme, die alle ein ähnliches Muster aufweisen, das sich von dem des sauren Schwertmannitschlammes unterscheidet.

Die Berechnungen machen deutlich, dass selbst bei hohen Trockenrückständen bzw. niedrigen Wassergehalten einzelne Komponenten zu signifikanten Anteilen aus dem Schlammwasser resultieren. Bei den Eisenhydroxidschlämmen gilt diese Aussage v. a. für Chlorid, Natrium, Kalium und für Schwefel (Sulfat), aber auch für die Erdalkalien. Beim sauren Schwertmannitschlamm stammen fast alle untersuchten Elemente zu erheblichen Anteilen aus der wässrigen Phase. Lediglich Eisen, Kohlenstoff, Phosphor und Arsen sind fast ausschließlich in den Festphasen gebunden. Selbst bei hohen Wassergehalten ist der Salinitätsanteil dieser Komponenten am Trockenrückstand gering.

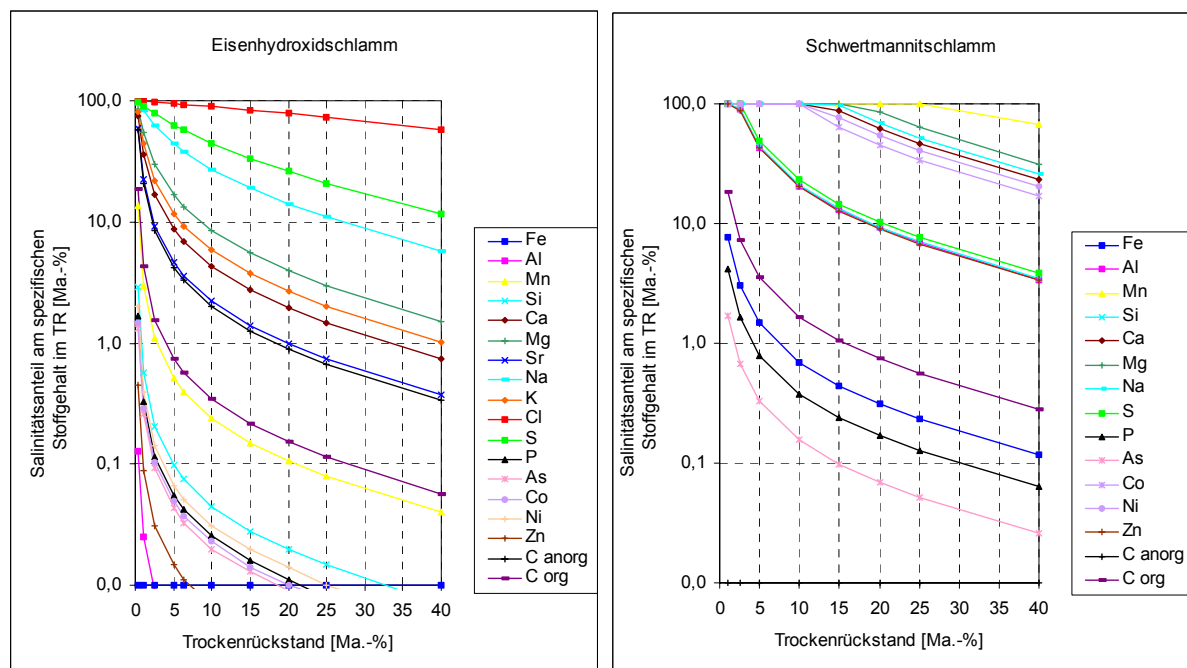


Abb. 28: Zusammenhang zwischen dem Trockenrückstand und dem Salinitätsanteil an der spezifischen Stoffkonzentration im Trockenrückstand am Beispiel eines carbonathaltigen Eisenhydroxidschlammes (Probe C) und des Schwertmannitschlammes (Probe G1)

Aus den Berechnungen ergibt sich die Notwendigkeit einer rechnerischen Korrektur der analytisch bestimmten Stoffkonzentrationen in den Trockenrückständen um den jeweiligen Salinitätsanteil. Die mechanische Abtrennung des Schlammswassers führt nicht bei allen wichtigen Kennwerten zu befriedigenden Ergebnissen. Die Interpretation der phasenanalytischen Untersuchungen, der Titrations- und pH-stat-Versuche erfordern jedoch entsprechend differenzierte Angaben zur Herkunft der Stoffe in den untersuchten Proben.

Für physikalische Betrachtungen, z. B. zum Setzungsverhalten von Schlämmen, sind spezielle Untersuchungen zu den Salinitätsanteilen einzelner Elemente an ihrem Gesamtgehalt im Trockenrückstand meist nicht erforderlich. In diesen Fällen interessiert insgesamt der **Salinitätsanteil am Trockenrückstand**. Das folgende Nomogramm verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Salinitätsanteil und dem Trockenrückstand.

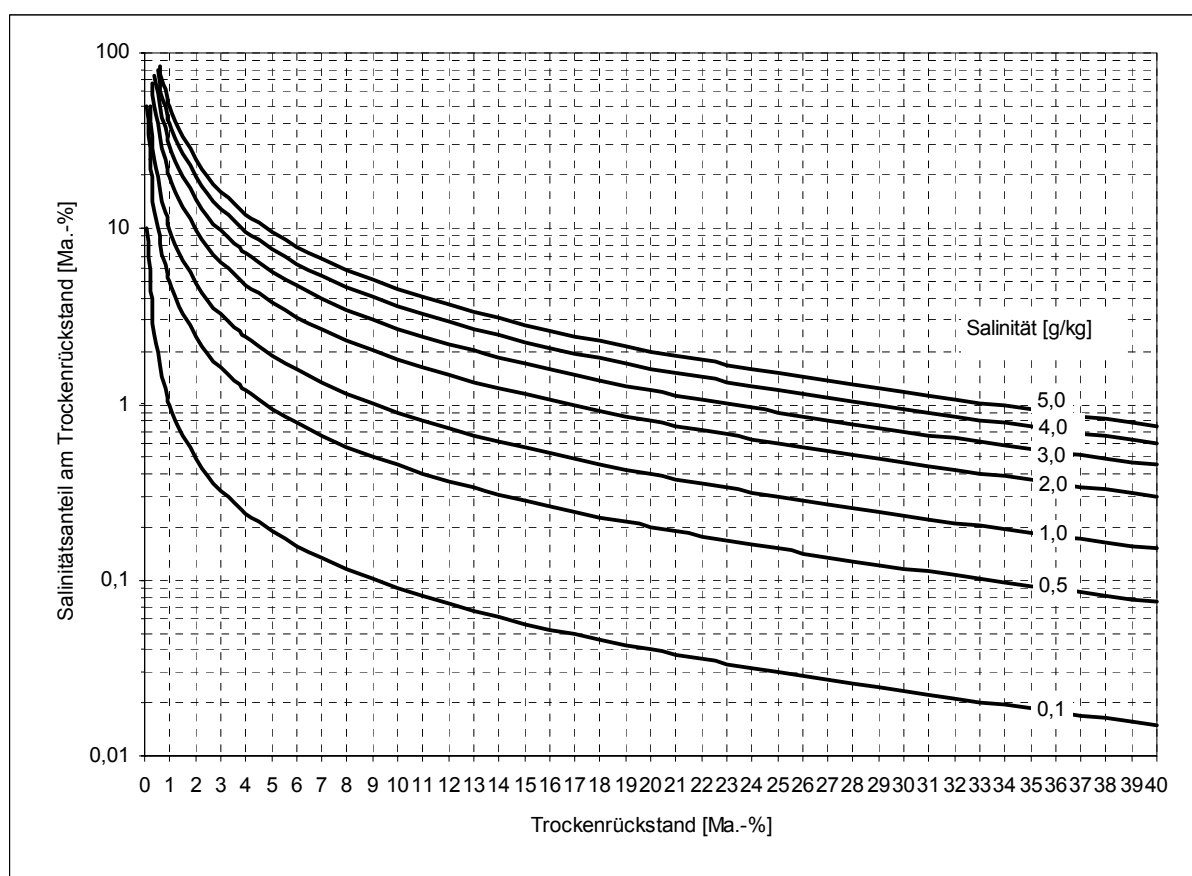


Abb. 29: Nomogramm zum Salinitätsanteil am Trockenrückstand

Im interessierenden Salinitätsbereich bis SAL = 5 g/kg setzt sich der Trockenrückstand von Dünnschlämmen zu hohen Teilen aus ausgefallenen Inhaltsstoffen des Schlammswassers zusammen. Die analytisch ermittelten Trockenrückstände entsprechen keinesfalls den Feststoffgehalten der Schlämme und können zu Fehlinterpretationen führen. Bei höher mineralisierten Wässern muss der Anteil des Schlammswassers in den zu trocknenden Proben erheblich verringert werden, damit die laborativ ermittelten Trockenrückstände näherungsweise den Feststoffgehalten entsprechen.

5.1.3.5 Chemische Kennzeichnung des Feststoffanteils

Die chemische Zusammensetzung des Feststoffanteils der Schlämme ist die Grundlage für die Interpretation phasenanalytischer Untersuchungen und weiterführender Betrachtungen zum Umweltverhalten der Schlämme. Die Anwendung der Gleichung (130) zur Berechnung der Masseanteile der einzelnen Komponenten im Feststoffanteil setzt die analytische Bestimmung dieser Kennwerte im Schlammwasser und im Trockenrückstand voraus. Die Ergebnisse der Berechnungen für die ausgewählten Schlämme sind in der Abb. 30 dargestellt. Diese Abbildung macht deutlich, dass die neutralen und schwach alkalischen Schlämme eine andere chemische Zusammensetzung des Feststoffanteils aufweisen als der saure Schwertmannitschlamm (Probe G1). Dieser besteht neben Sauerstoff und Wasserstoff fast ausschließlich aus Eisen (43 Ma.-%) und Schwefel (4,1 Ma.-%). Das molare Verhältnis Fe : S beträgt 6 : 1 und liegt damit in dem Bereich von 4,7 bis 8,3, den BIGHAM, CARLSON & MURAD (1994) für Schwertmannit angeben.

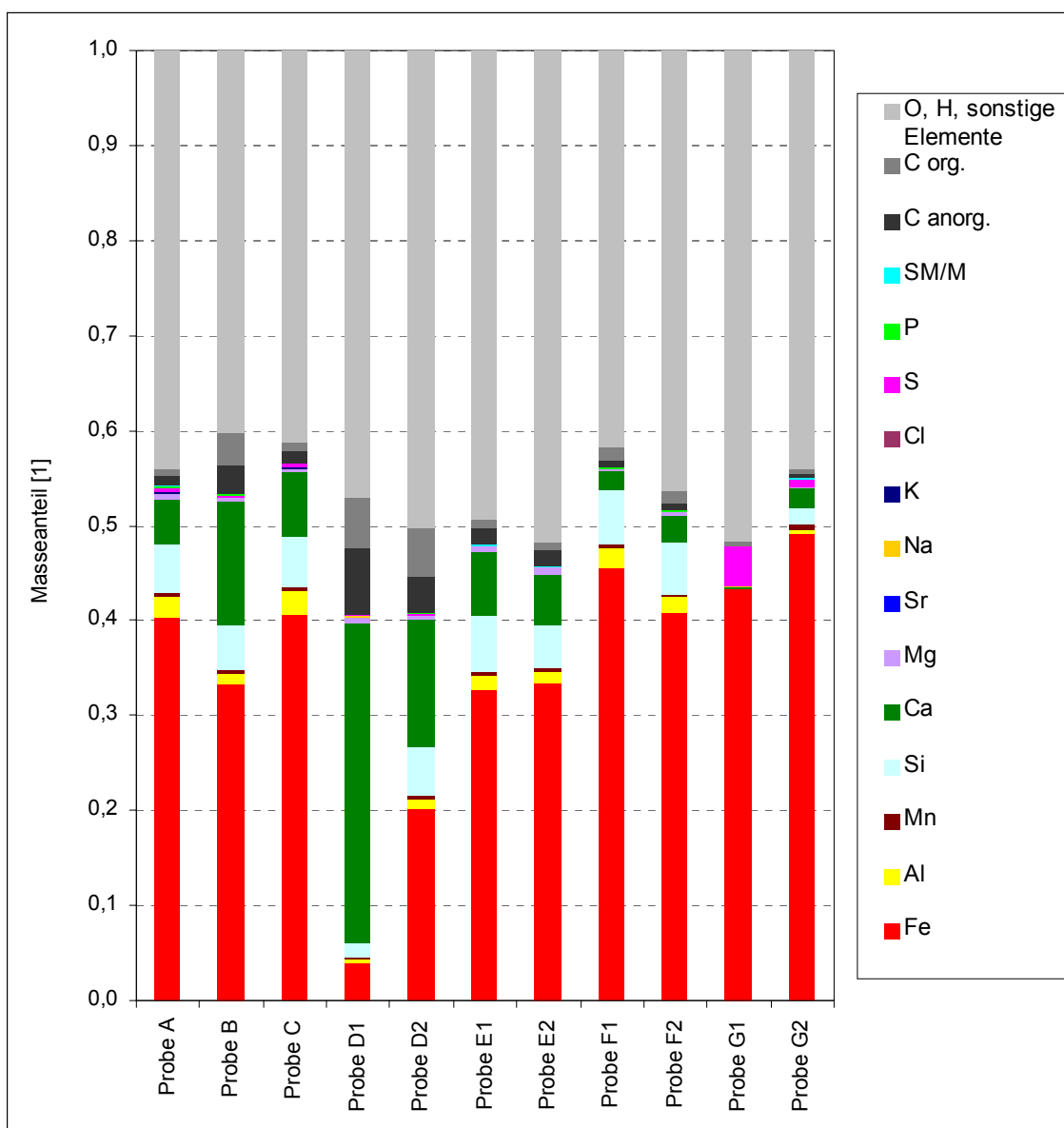


Abb. 30: Zusammensetzung des Feststoffanteils der untersuchten Schlämme (Sr, K und Cl in den Proben D1, D2, E1, E2, F1, F2, G1 nicht analysiert)

Die Berechnungen zeigen, dass der Feststoff zu 40 bis 52 Ma.-% aus **Sauerstoff** und **Wasserstoff** besteht. Deren Anteil wurde als Differenzbetrag berechnet und berücksichtigt auch **Spurenelemente**.

Kohlenstoff ist mit 0,5 bis 12 Ma.-% ein Hauptbestandteil im Feststoff. Die Masseanteile anorganischen Kohlenstoffs hängen wesentlich vom Carbonatgehalt ab und korrelieren mit denen von Calcium (Abb. 31). Nur ein geringer Teil des Calciums liegt als Oberflächenkomplex und in anderen Bindungsformen vor.

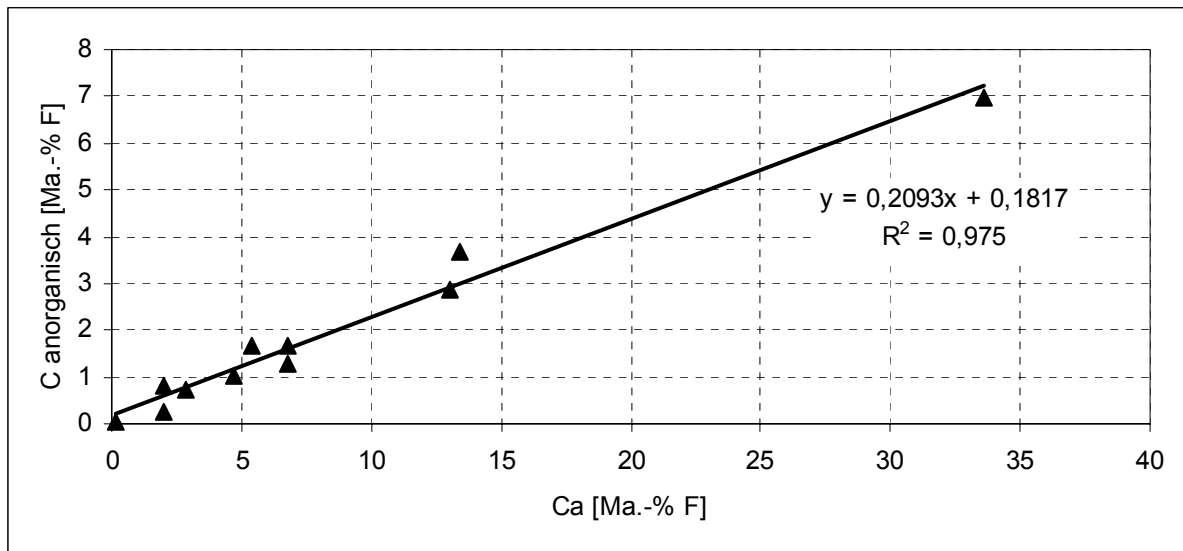


Abb. 31: Gegenüberstellung der Masseanteile von anorganischem Kohlenstoff und Calcium im Feststoff der Schlämme

Mit 7,0 Ma.-%, 3,7 Ma.-% und 2,9 Ma.-% sind die Gehalte an anorganischem Kohlenstoff (TIC) der Proben D1, D2 bzw. B am höchsten. Es handelt sich hierbei um Carbonatschlämme, dominant carbonathaltige Mischschlämme bzw. carbonathaltige Eisenhydroxidschlämme. Auffallend ist der stets vorhandene und teilweise hohe Gehalt an organischem Kohlenstoff.

Die festen Phasen saurer Schwertmannschlämme können geringe Mengen anorganisch gebundenen Kohlenstoff enthalten (BIGHAM, CARLSON & MURAD 1994). Es handelt sich dabei um adsorptiv gebundenes Kohlendioxid. Der untersuchte Schwertmannschlamm wies 0,04 Ma.-% anorganischen Kohlenstoff im Feststoff auf.

Eisen ist in den meisten Schlämmen die dominierende Komponente. Mit Ausnahme der GWRA Jänschwalde wurden Masseanteile zwischen 33 und 49 Ma.-% ermittelt. Auffällig ist der niedrige Eisengehalt von nur 4 Ma.-% F im Jänschwalder Frischschlamm.

Der Masseanteil von **Calcium** in der Festphase der neutralen und schwach alkalischen Schlämme schwankt in weiten Grenzen von 2 bis 34 Ma.-%. Neben der Beschaffenheit der Rohwässer ist dieser Kennwert v. a. von der Behandlungstechnologie abhängig. **Schwefel** ist im Feststoff dieser Schlämme nur in geringen Mengen enthalten. Den höchsten Masseanteil wies der synthetisch hergestellte Tzschellner Schlamm mit 0,8 Ma.-% auf. Die anderen Chargen enthielten weniger als 0,4 Ma.-% Schwefel.

Außer dem sauren Schwertmannitschlamm enthalten alle untersuchten Proben erhebliche Anteile im Feststoff gebundenen Aluminiums und Siliciums. Der Masseanteil von **Aluminium** im Feststoff wurde mit 0,4 bis 2,4 Ma.-% bestimmt. Der **Silicium**gehalt im Feststoff liegt überwiegend zwischen 4,5 und 5,9 Ma.-% und erreicht damit überraschend hohe Werte. Geringere Masseanteile (1,5 bzw. 1,7 Ma.-%) wurden im Jänschwalder Carbonatschlamm und im synthetisch erzeugten Tzschellner Schlamm nachgewiesen.

Mangan (0,2...0,5 Ma.-%), **Magnesium** (0,2...0,7 Ma.-%), **Phosphor** (< 0,2 Ma.-%) sowie **Natrium**, **Kalium**, **Chlorid** und **Strontium** mit < 0,1 Ma.-% sind NebenkompONENTEN. Die **Schwermetalle** und **Arsen** sind zusammen mit weniger als 0,25 Ma.-% im Feststoff enthalten. Dabei dominieren Zink, Nickel und Cobalt deutlich vor den anderen Elementen. In der Anl. 24 sind die Berechnungsergebnisse zusammenfassend dargestellt.

Mit der rechnerischen Ermittlung der Masseanteile der verschiedenen Elemente am Feststoff m_{miF} wurde der Schlammwassereinfluss eliminiert. Bereits die Teilentwässerung durch gravitative Filtration hat zu einer Annäherung der im Trockenrückstand analytisch ermittelten Kennwerte an die Feststoffwerte geführt (Anl. 23). In dieser Grafik wird exemplarisch an den Proben A, B, C die Bedeutung der Teilentwässerung für die Zusammensetzung der trockenen Proben gezeigt. Dabei sind neben den analytisch am Trockenrückstand der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) bestimmten Werten m_{miTRoS} und den berechneten Masseanteilen am Feststoff m_{miF} die entsprechenden theoretischen Werte für den Trockenrückstand der Originalschlämme m_{miTRoS} dargestellt.

Letztere wurden durch Umstellen der Gleichung (125) zu

$$(146) \quad m_{miTRoS} = m_{miF \rightarrow TRoS} + m_{miW \rightarrow TRoS}$$

berechnet, wobei $m_{miW \rightarrow TRoS}$ entsprechend Gleichung (122) aus Messwerten bestimmt wurde und sich $m_{miF \rightarrow TRoS}$ durch Umstellen der Gleichung (129) zu

$$(147) \quad m_{miF \rightarrow TRoS} = m_{miF} \cdot \frac{FG_{oS}}{TR_{oS}} = m_{miF} \cdot \frac{1 - \frac{SAL}{TR_{oS}}}{1 - SAL}$$

ergibt. Analoge Berechnungen sind für jeden beliebig angenommenen Trockenrückstand möglich.

5.1.3.6 Berechnung der Feststoffdichte

Mit Hilfe der Gleichung (110) wurde für die untersuchten Schlammchargen die Feststoffdichte berechnet (Anl. 25). Diese Größe beschreibt die gewichtete Dichte aller im Schlamm enthaltenen festen Phasen. In die Berechnung gehen die auf Analysenergebnissen beruhenden Größen Salinität und Dichte des Schlammwassers sowie die Schlamm- und der Trockenrückstand bzw. Wassergehalt ein.

Das Berechnungsergebnis von $\rho_F = 3,69 \text{ g/cm}^3$ für den sauren Schwertmannitschlamm stimmt gut mit der Literaturangabe von $3,77 \dots 3,99 \text{ g/cm}^3$ in BIGHAM, CARLSON & MURAD (1994) überein. Für die unterschiedlich carbonathaltigen Eisenhydroxidschlämme wurden

aufgrund der bekannten Dichten (Anl. 15) für Calcit von $2,71 \text{ g/cm}^3$, für Ferrihydrit von $3,4 \dots 3,9 \text{ g/cm}^3$, für Goethit von $4,3 \text{ g/cm}^3$ Feststoffdichten im Bereich $\rho_F \approx 3,3$ bis $\rho_F \approx 3,7 \text{ g/cm}^3$ erwartet. Die Berechnungsergebnisse (Anl. 25) schwanken jedoch in weiten Grenzen zwischen $1,8$ und $5,3 \text{ g/cm}^3$. Das negative Berechnungsergebnis für den Kringelsdorfer Altschlamm weist auf sich einander ausschließende Messergebnisse der Schlammichte und des Trockenrückstandes hin.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die indirekte, rechnerische Bestimmung der Feststoffdichte mit dieser Methode prinzipiell möglich ist. Voraussetzung dafür ist eine präzise Analytik der Schlammichte und des Trockenrückstandes.

Aus Sensitivitätsbetrachtungen zum Zusammenhang zwischen Feststoffdichte, Trockenrückstand und Schlammichte mittels Gleichung (110) folgt, dass im relevanten Dichtebereich von etwa $2,5 \text{ g/cm}^3$ (Silicate und Carbonate) bis $5,2 \text{ g/cm}^3$ (Hämatit) geringfügige Abweichungen bei der Schlammichte oder dem Trockenrückstand deutlich unterschiedliche Berechnungsergebnisse für die Feststoffdichte bedingen (Anl. 26). Die Sensitivität ist bei Dünnschlämmen am höchsten und nimmt mit zunehmendem Trockenrückstand ab (Abb. 32).

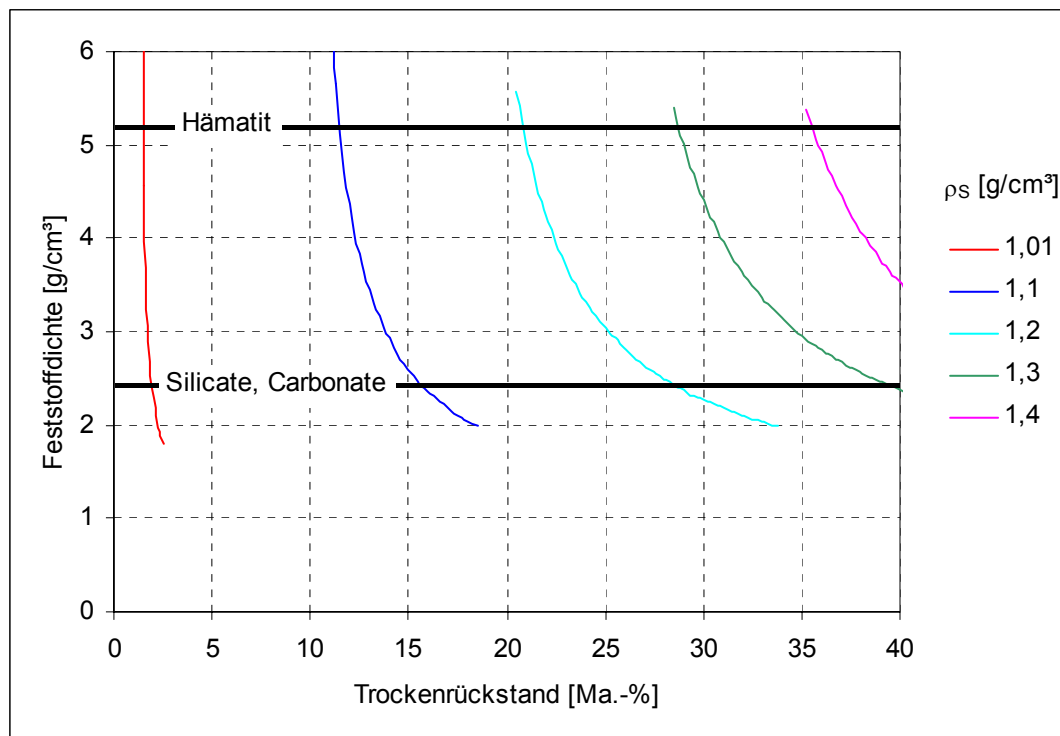


Abb. 32: Zusammenhang zwischen der Feststoffdichte, dem Trockenrückstand und der Schlammichte bei Trockenrückständen bis 40 Ma.-%
(Berechnung für $SAL = 2 \text{ g/kg}$ und $t = 20 \text{ °C}$)

Bei Dünnschlämmen mit einem Trockenrückstand von 1 Ma.-% und einer Salinität des Schlammwassers von 2 g/kg erfordert die Angabe der Feststoffdichte mit einer Toleranz von $\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ eine Genauigkeit der Messung der Schlammichte von $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Unter Berücksichtigung der spezifischen Besonderheiten der Schlämme (schnelle, differenzierte Sedimentation der Feststoffe) sind damit die Grenzen dieses Ansatzes zur Dichtebestimmung der Feststoffe erreicht.

Durch UHLMANN & GRÖSCHKE (2005) wurde ein Verfahren für Dünnschlämme entwickelt, mit dem die Feststoffdichte auf etwa 0,1 g/cm³ genau angegeben werden kann. Grundlage dieser Methode ist der annähernd lineare Zusammenhang zwischen der Schlammdichte und dem Feststoffgehalt im Bereich $FG_S < 2$ Ma.-% (vgl. Abb. 10 und Anl. 18). Eine Schlammprobe wird unterschiedlich stark eingedickt und verdünnt. Die gemessenen Dichten dieser Chargen werden in einem Diagramm gegen den Feststoffgehalt aufgetragen. Mit der aus den Gleichungen (111) und (127) abgeleiteten Formel für die Schlammdichte

$$(148) \quad \rho_S \approx \frac{1}{\frac{FG_S}{\rho_F} + \frac{1-FG_S}{\rho_W}}$$

erfolgt durch Variation von ρ_F die Anpassung des Zusammenhangs $\rho_S = f(FG_S, \rho_F, \rho_W)$ an die gemessenen Werte.

5.2 Ergebnisse und Interpretation der phasenanalytischen Untersuchungen als Bestandteil des mineralogischen Schlamm-Modells

5.2.1 Untersuchungen der Flockungs- und Flockungshilfsmittel

5.2.1.1 Kohlenstoffeintrag in GWRA durch Flockungshilfsmittel

Die teilweise hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Schlämmen machen Betrachtungen zu dessen Herkunft erforderlich. Die Quantifizierung des Kohlenstoffeintrags mit den Flockungshilfsmitteln erfolgte über die Verbrauchszahlen an Flockungshilfsmitteln und den Schlammanfall (Anl. 2). Dabei wurde von einem Kohlenstoffgehalt von 50 Ma.-% im Polyacrylamid ausgegangen sowie die berechneten Feststoffgehalte der Schlämme zugrunde gelegt. Der Masseanteil des aus den FHM stammenden organischen Kohlenstoffs (C_{FHM}) im Feststoff ist in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Berechnung des Masseanteils von organischem Kohlenstoff der FHM am Feststoff der Schlämme

Kennwert	Einheit	GWRA			
		Pößnitz	Rainitza	Jänschwalde	Schwarze Pumpe
FG_{oS}	Ma.-% oS	0,5	0,2	10,6	1,0
Schlammanfall	Mio. m ³ /a	0,4	2,0	0,3	1,9
FHM-Einsatz	t/a	2,6	2,3	33	44
Masseanteil von C_{FHM} am Feststoff	Ma.-% F	0,065	0,029	0,069	0,087
TC	Ma.-% F	1,7	2,2	12,2	2,65
TOC	Ma.-% F	0,70	0,91	5,3	0,99

Die Berechnungen zeigen, dass weniger als 4 Prozent des gesamten Kohlenstoffs und weniger als 10 % des organischen Kohlenstoffs in den untersuchten Feststoffproben aus den Flockungshilfsmitteln stammen.

5.2.1.2 Zusammensetzung der Flockungsmittel

Die Ergebnisse der **Röntgenfluoreszenzanalysen** der Flockungsmittel sind in der Anl. 10 dargestellt. Untersucht wurden eine Weißfeinkalkprobe (Probe AK) sowie zwei Chargen Weißkalkhydrat (Proben BK und CK).

Die RFA weist für Calcium 52,2 Ma.-% in der Probe AK und 43,5 Ma.-% in den Proben BK und CK aus. Daneben wurden in geringen Konzentrationen Magnesium (< 1 Ma.-%), Silicium (\approx 1 Ma.-%), Aluminium (\approx 0,35 Ma.-%), Eisen (\approx 0,3 Ma.-%) und Kalium (\approx 0,2 Ma.-%) nachgewiesen. Unterschiedliche Masseanteile der jeweiligen Elemente in den untersuchten Proben sind neben Schwankungen der Rohstoffzusammensetzung v. a. auf variierende Anteile an Carbonaten und Hydroxiden und somit an C, H und O zurückzuführen.

Silicium resultiert v. a. aus Quarz und, wie Aluminium, aus den Tonmineralen sowie aus einem Teil der sonstigen mineralischen Bestandteile des Schaumkalkes (z. B. Plagioklas). Eisen dürfte überwiegend sulfidischer Herkunft (Pyrit) sein bzw. aus eisenhaltigen Silicaten stammen. Magnesium kann v. a. auf den Dolomitanteil und Kalium auf Silicate, wie z. B. Orthoklas, zurückgeführt werden.

Aus der RFA ergeben sich die folgenden Masseverhältnisse von Hauptkomponenten in den Flockungsmitteln (Tab. 6). Zum Vergleich sind die entsprechenden berechneten Werte des Schaumkalkhorizontes gegenübergestellt.

Tab. 6: Masseverhältnisse ausgewählter Elemente in den Flockungsmitteln und im Schaumkalk

Probe	Material	Masseverhältnisse [1]					
		Ca / Mg	Ca / Si	Ca / Al	Ca / Fe	Ca / K	Si / Al
-	Schaumkalk	52	16	40	n. b.	121	2,6
AK	Weißfeinkalk	> 46	40	121	141	248	3,0
BK	Weißkalkhydrat	> 128	51	150	161	228	2,9
CK	Weißkalkhydrat	> 39	47	129	146	208	2,8

Anhand dieser Masseverhältnisse wird deutlich, dass abgesehen von C, H und O die chemische Zusammensetzung der Flockungsmittel weitgehend konstant ist. Die Flockungsmittel weisen geringere Verunreinigungen auf als die mittlere mineralische Komposition des gesamten Schaumkalkhorizontes erwarten lassen würde. Die Ursache wird in der selektiven Gewinnung und Verarbeitung wenig verunreinigter Horizonte gesehen.

Die REM-Aufnahmen der untersuchten Streupräparate (Abb. 33 und Anl. 27) zeigen, dass die Größe der Aggregate in den Flockungsmitteln etwa 2 ... 10 μm beträgt. Aus den entsprechenden EDX-Mappings wird deutlich, dass Silicium und Aluminium das gleiche Verteilungsmuster aufweisen, weitgehend homogen verteilt sind und lokal begrenzte Bereiche mit erhöhten Gehalten an diesen Elementen auftreten.

Die REM-Aufnahmen eines Anschliffes der Probe CK (Weißkalkhydrat) sind in der Anl. 28 und die EDX-Messungen von insgesamt 21 Spots in Anl. 29 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Hauptbestandteil des Weißkalkhydrates ist Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das beim Ablöschen des Weißfeinkalks gebildet wird. Im Flockungsmittel Weißfeinkalk kann dieser Prozess infolge der Luftfeuchtigkeit ablaufen. Nicht abgelöschtes Calciumoxid CaO ist reliktsch im Weißkalkhydrat enthalten (Abb. 34). Beide Verbindungen sind unmittelbare **Produkte der Flockungsmittelherstellung**.

An **Primärmineralen** aus dem Schaumkalk konnten Quarz (Messwerte CK-7 Spot 1: $\text{SiO}_{1,63}$), Orthoklas bzw. Mikroklin (Messwerte CK-1 Spot 3: $\text{Na}_{0,02}\text{K}_{0,31}\text{Al}_{0,32}\text{SiO}_{2,24}$) sowie weitere Silicate (Messwerte CK-3 Spot 2: $\text{Mg}_{0,03}\text{Fe}_{0,04}\text{Ca}_{0,05}\text{Na}_{0,05}\text{Al}_{0,71}\text{SiO}_{2,90}$ und CK-6 Spot 2: $\text{Na}_{0,14}\text{K}_{0,55}\text{Ca}_{0,21}\text{Al}_{0,19}\text{SiO}_{2,46}$) nachgewiesen werden. Bei vereinzelt auftretendem Calcit (CK-2 Spot 1) kann es sich sowohl um reliktsche Carbonate als auch um Neubildungen durch Carbonatisierung handeln.

Typisch für die reliktsch erhaltenen klastischen Primärminerale sind äußere Reaktions-säume von etwa 5 ... 10 μm Stärke (Abb. 34). Dabei handelt es sich um Zementkomponenten und andere silicatische Phasen, die beim Brennprozess gebildet werden. Diese Bereiche der Mineralkörner zeichnen sich durch Calciumanreicherung und Kaliumabreicherung aus.

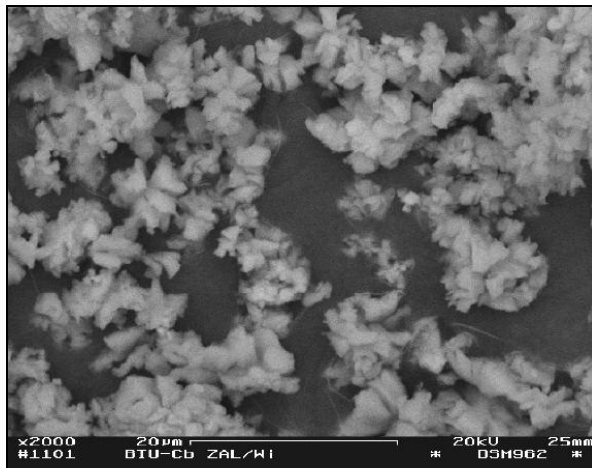


Abb. 33: REM-Aufnahme von Weißfeinkalk (Streupräparat der Probe AK) im BSE-Modus

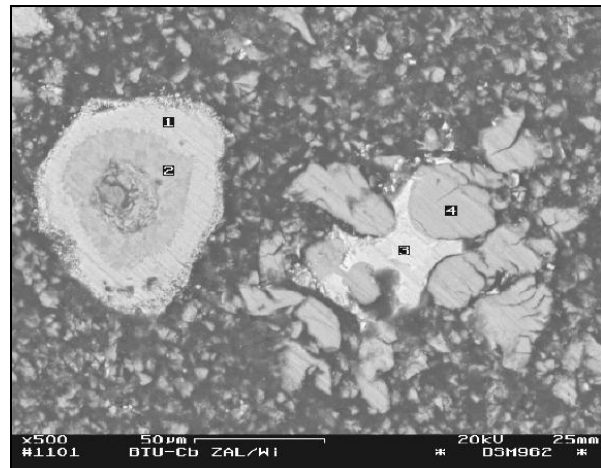


Abb. 34: REM-Aufnahme von Weißkalkhydrat (Anschliff der Probe CK, Ausschnitt 6) im BSE-Modus

Silicat (Spot 2) wird im Randbereich durch eine Zementkomponente (Spot 1) ersetzt. Weißfeinkalk (Spot 3) ist reliktsch im Portlandit (Spot 4) erhalten geblieben.

Schichtsilicate konnten nicht beobachtet werden. Wie andere sehr feinkörnige klastische Bestandteile wurden diese Komponenten durch den Prozess des Kalkbrennens vollständig in Zementkomponenten und andere Mineralneubildungen überführt.

Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie der Proben AK und CK (Anl. 30). Primärminerale wurden mit diesem Verfahren nicht mehr nachgewiesen. In beiden Proben wurden als wichtigste **Mineralneubildungen** Rankinit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$) und die Zementkomponente Belit ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) detektiert. Daneben traten Calciumaluminat auf: In der Probe AK gelang der Nachweis von Grossit (CaAl_4O_7) und in

der Probe CK der Nachweis des Zementbestandteiles Tricalciumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Außerdem gibt es Hinweise auf Wollastonit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) in der Probe CK und auf die Zementkomponente Calciumferrit ($2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) in der Probe AK.

Die Umrechnung der Masseanteile der Elemente in den Flockungsmitteln (Anl. 10) in Mineralphasen (Anl. 31) unter Berücksichtigung der relativen Anteile der kristallinen Mineralneubildungen (Anl. 30) ergibt für den Weißfeinkalk (Probe AK) einen Anteil der Zementkomponenten und sonstigen neugebildeten Calciumsilicate von 9,1 Ma.-%. Beim Weißkalkhydrat (Probe CK) ist der Wert wegen der größeren molaren Masse des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 7,6 Ma.-% etwas geringer. Die reliktsch erhaltenen primären Silicate wurden bei dieser Betrachtung vernachlässigt.

Zum Zeitpunkt der Messung war der Weißfeinkalk der Probe AK weitgehend in Portlandit umgewandelt. Die Größe der kristallinen Bestandteile betrug bei beiden Proben etwa 40 nm. Außerdem enthielten die Proben einen erheblichen Anteil röntgenamorpher Bestandteile. Unter Berücksichtigung der bei der RFA nachgewiesenen Dominanz von Calcium handelt es sich dabei überwiegend um Portlandit. Nicht ausgeschlossen, jedoch aufgrund der geringen Siliciumgehalte limitiert, sind Anteile röntgenamorpher CSH-Phasen.

Als Calcit konnten 3,6 bzw. 5,2 Ma.-% der kristallinen Phasen identifiziert werden. Aus den mittels XRD ermittelten Phasenverhältnissen Rankinit / Calcit und den berechneten Rankinitgehalten in den Flockungsmitteln ergeben sich CaCO_3 -Gehalte von 1,0 Ma.-% und 1,1 Ma.-% in den Proben AK bzw. CK.

Die in Anl. 31 angegebenen Masseanteile der Mineralphasen beziehen sich auf die jeweils untersuchte Probe. Wegen der unterschiedlichen und sich mit der Zeit verändernden Anteile der Bindungsformen von Calcium als CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. CaCO_3 , sind die Zahlenwerte nicht vergleichbar. Die Unterschiede resultieren aus dem Prozess des Kalkbrennens und des Ablöschens sowie aus Veränderungen durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Flockungsmittel. Als Bezugsgröße eignet sich CaO besser als die Gesamtmasse des FM.

Der Masseanteil des in den Zementphasen und neugebildeten Calciumsilicaten gebundenen Calciumoxids am gesamten Calciumoxid beträgt 6,8 % in der Probe AK und 7,4 % in der Probe CK (Tab. 7).

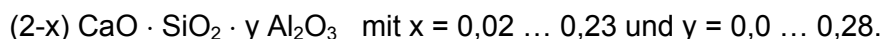
Tab. 7: Zusammensetzung der Flockungsmittel (Angaben in Ma.-%)

Probe	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	CaO	CaO	O, C, H und sonstige Elemente
	in Zementphasen und Ca-Si-Mineralneubildungen		in $\text{CaO}_{\text{frei}}, \text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3	gesamt	
AK	4,1	5,0	68,1	73,1	22,9
CK	3,1	4,5	56,7	61,2	35,7

Vernachlässigt man die geringen Calciumoxidanteile der Primärminerale, kann damit der Anteil des beim Brennprozess in Form von Zementkomponenten und sonstigen Ca-Si-Phasen festgelegten Calciumoxids aus dem Kalkstein mit rund 7 % des CaO quantifiziert werden. Bei der Abschätzung des daraus resultierenden Verlustes an Säurepuffervermögen ist zu berücksichtigen, dass bei der Hydratation von Belit etwa ein Viertel des Calciumoxids wieder

als Calciumhydroxid freigesetzt wird. Der Anteil des langfristig gebundenen und hydraulisch inaktiven Calciumoxids ergibt sich demnach zu 6,2 % des CaO in der Probe AK und 6,7 % des CaO in der Probe CK. Allein aus dieser Betrachtung folgt ein maximaler theoretischer Wirkungsgrad der Flockungsmittel von ca. 93 % bezogen auf den gesamten CaO-Gehalt.

Die EDX-Messungen der siliciumhaltigen Mineralneubildungen zeigen in vielen Fällen Spuren von Natrium, Kalium und Eisen sowie fast bei allen Spots einen geringen Aluminiumanteil. Aus den EDX-Messungen CK-1 Spot 2, CK-3 Spot 1, CK-4 Spot 2, CK-5 Spot 1, CK-6 Spot 1 und CK-7 Spot 2 lässt sich für diese Aggregate folgende allgemeine Formel ableiten:



Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie handelt es sich wohl um Gemische winziger Kristalle von Rankinit, Belit, Grossit, Tricalciumaluminat, möglicherweise Wollastonit und reliktscher Primärminerale.

Als weitere Zementkomponenten konnten mittels REM/EDX

Tricalciumaluminat	$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(CK-2 Spot 3),
Calciumferrit	$2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(CK-1 Spot 4) und
Calciumaluminatferrit	$2 \text{CaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$	(CK-4 Spot 1)

nachgewiesen werden.

Diese beim Brennprozess entstehende Mineralparagenese weist große Ähnlichkeit mit den in VDZ (2005) beschriebenen Tonerdezementen auf. Für letztere sind u. a. Belit, Grossit und Calciumaluminatferrit typisch.

5.2.1.3 Anteil der Flockungsmittel am Feststoff der Schlämme

Grundlage für die Bilanzierung der aus den Flockungsmitteln resultierenden Masseanteile in den Schlammproben sind Angaben zu:

- der Menge eingesetzter FM,
- dem Volumenstrom der Zulaufwässer,
- der Eisenkonzentration im Zulaufwasser und im Feststoff der Schlämme,
- der mineralogischen Zusammensetzung der Flockungsmittel,
- den Elementkonzentrationen in den Flockungsmitteln.

Bei nahezu vollständiger Eisenfällung in den GWRA ergibt sich aus der pro Zeiteinheit gefällten Eisenmenge und der Eisenkonzentration im Feststoff die anfallende Feststoffmasse in diesem Zeitraum. Ausgehend von den analytisch ermittelten Silicium-, Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Kaliumkonzentrationen in den Flockungsmitteln (Anl. 10), der Flockungsmittelmenge sowie der Informationen zu den Zementkomponenten und Ca-Si-Mineralneubildungen in den FM lassen sich die daraus resultierenden Elementgehalte im Feststoff berechnen. Analog wurde der reliktsche Calcitgehalt in den Flockungsmitteln auf den Feststoff bezogen. Für die Flockungsmittel Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat wurden diese Berechnungen exemplarisch am Beispiel der GWRA Pößnitz und Rainitz durchgeführt (Tab. 8).

Tab. 8: Ermittlung der aus den Flockungsmitteln resultierenden Masseanteile im Feststoff der Schlämme aus den GWRA Pößnitz und Rainitza

Kennwert	Einheit	Probe A	Probe C
Volumenstrom Zulaufwasser	m³/a	18 000 000	40 000 000
Eisenkonzentration im Zulaufwasser	mg/l	60	60
gefällte Eisenmenge	kg/d	2959	6575
Eisenkonzentration im Feststoff	Ma.-% F	40,2	40,7
Feststoffanfall	t/d	7,36	16,2
eingesetzte Flockungsmittelmenge	t/d	5,5	18
Si aus FM	Ma.-% F	0,98	1,04
Fe aus FM	Ma.-% F	0,28	0,33
Al aus FM	Ma.-% F	0,32	0,38
Ca (nicht carbonatisch) aus FM	Ma.-% F	2,64	3,59
K aus FM	Ma.-% F	0,16	0,23
Calcit aus FM	Ma.-% F	0,76	1,23

Für beide Proben, Weißfeinkalk und Kalkhydrat, ergeben sich ähnliche Masseanteile. Die berechneten Werte charakterisieren die **Größenordnung** der aus den Flockungsmitteln resultierenden Gehalte an Si, Al, Fe, Ca, K sowie an reliktschem Calcit im Feststoffanteil der Eisenhydroxidschlämme. Sie sind für Betrachtungen zum Phasenbestand relevant und bei der Interpretation der Messergebnisse zu berücksichtigen.

Analytisch lassen sich diese Anteile nicht direkt erfassen. Sie hängen im konkreten Einzelfall v. a. vom technologischen Regime der jeweiligen GWRA ab. Bei längeren Reaktionszeiten ist zu berücksichtigen, dass ein Teil des Calciumoxids der Zementminerale durch Hydratation und Carbonatisierung in Portlandit bzw. Calcit umgewandelt wird. Beobachtungen bei Säulenversuchen und in GWRA haben gezeigt, dass sich diese Silicate, Carbonate und Oxide besser absetzen als die eisenhaltigen Flocken. Ihr Anteil in den Schlämmen ist deshalb räumlich differenziert. In rechteckigen Absetzbecken sedimentieren diese Minerale bevorzugt im Einlaufbereich der Schlämme. Selbst innerhalb eines Räumzyklus ist von veränderlichen Masseanteilen dieser Komponenten auszugehen.

5.2.2 Untersuchungen der Eisenhydroxidschlämme

5.2.2.1 Carbonatbestimmung

Die nasschemische Bestimmung des Carbonatanteils im Trockenrückstand der teilentwässerten Schlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitza hat CO₃-Gehalte zwischen 5 Ma.-% und 15 Ma.-% erbracht (Tab. 9). Als Calciumcarbonat berechnet entspricht das Werten von 8,4 Ma.-% bis 23,9 Ma.-% CaCO₃ im Trockenrückstand. Dieser Carbonatanteil wird v. a. aus den carbonatischen Bestandteilen der Feststoffe in den Originalschlämmen sowie aus den beim Trocknungsprozess aus dem Schlammwasser ausfallenden Carbonaten gebildet. Aufgrund des vollständigen Aufschlusses der Feststoffe beim praktizierten nasschemischen Verfahren (vgl. Abschnitt 3.2) wird jedoch der gesamte anorganische Kohlenstoff, inclusive des an den Eisenhydroxiden adsorptiv gebundenen Kohlendioxids (CO₂) und der Oberflächenkomplexe mit Carbonatspezies, erfasst.

Tab. 9: Ermittlung des Calciumcarbonatanteils im Feststoff der Schlämme

Kennwert gemessen	Kennwert berechnet	Kompartiment	Einheit	Probe		
				A	B	C
				Pö_FS	Li_FS	Ra_FS
$K_{S4,3}$		Schlammwasser	mmol/l	0,56	0,71	2,4
	HCO_3^-		mg/l	34,2	43,3	146,4
	$CaCO_3$	Trockenrückstand teilentwässertes Schlamm	Ma.-% TR	0,06	0,04	0,18
CO_3			Ma.-% TR	5,03	14,32	6,50
	$CaCO_3$		Ma.-% TR	8,39	23,88	10,84
	$CaCO_3$	Feststoff	Ma.-% F	8,6	24,0	10,9

Unter der Annahme, dass das Hydrogencarbonat des Schlammwassers beim Trocknungsprozess zur Hälfte als Calciumcarbonat ausfällt, ergeben sich nach Gleichung (122) für die untersuchten Proben aus dem Salinitätsanteil resultierende maximale $CaCO_3$ -Anteile im Trockenrückstand zwischen 0,04 und 0,18 Ma.-% (vgl. Tab. 9). Bezogen auf den Gesamtgehalt an $CaCO_3$ im Trockenrückstand entspricht das nur 0,7 % bei Probe A, 0,15 % bei Probe B bzw. 1,6 % bei Probe C. Der nach Gleichung (130) als $CaCO_3$ berechnete Carbonatanteil im Feststoff der Schlämme unterscheidet sich daher nur geringfügig von den entsprechenden Messwerten m_{mTR} im Trockenrückstand der teilentwässerten Schlämme.

Mit 8,6 Ma.-%, 24 Ma.-% bzw. 10,9 Ma.-% $CaCO_3$ im Feststoffanteil der Schlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitza wurden Gehalte ermittelt, die typisch für carbonathaltige bzw. carbonatreiche Eisenhydroxidschlämme sind.

5.2.2.2 Lichtmikroskopie

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen (Abb. 35) wird deutlich, dass die Eisenhydroxid-flocken von sphäroidischen Ferrihydrit/Goethit-Partikeln gebildet werden. Die Größe dieser kugelförmigen Bausteine der Flocken liegt meist bei 1 ... 10 μm . Genauere Größenangaben sind aufgrund des Auflösungsvermögens von Lichtmikroskopen und Problemen mit der Schärfentiefe bei der Untersuchung von kugelförmigen Teilchen mit diesem Verfahren nicht möglich. Neben Ferrihydrit sind weitere durchscheinende und undurchsichtige Partikel zu erkennen. Diese überwiegend unter 50 μm großen Festphasen konnten nicht weiter spezifiziert werden.

Die Ferrihydrit-Partikel neigen stark zur Agglomeration. Dabei ist die Struktur der sich bildenden Flocken vom Feststoffgehalt der Suspension abhängig. Bei geringen Feststoffgehalten lagern sich Ferrihydrit-Partikel zu isolierten isometrischen Aggregaten zusammen (Abb. 35, links oben). Der Durchmesser dieser Bildungen erreicht Größenordnungen von etwa 50 μm , in seltenen Fällen bis ca. 100 μm .

Mit steigendem Feststoffanteil verbinden sich die isometrischen Aggregate zu kettenförmigen Strukturen (Abb. 35, rechts oben). Diese immer noch weitgehend isolierten Ketten im Schlammwasser erreichen Längen von mehreren Hundert Mikrometern. Im weiteren Verlauf der Schlammeindickung vernetzen sich die Flocken zu wabenartigen Strukturen (Abb. 35, links unten). Die Flocken erreichen in dieser Phase Größen bis über 1 mm. Durch

Sedimentation und Gravitationsentwässerung verringert sich zwar der Schlammwasseranteil, es entstehen jedoch isolierte Poren (Abb. 35, rechts unten).

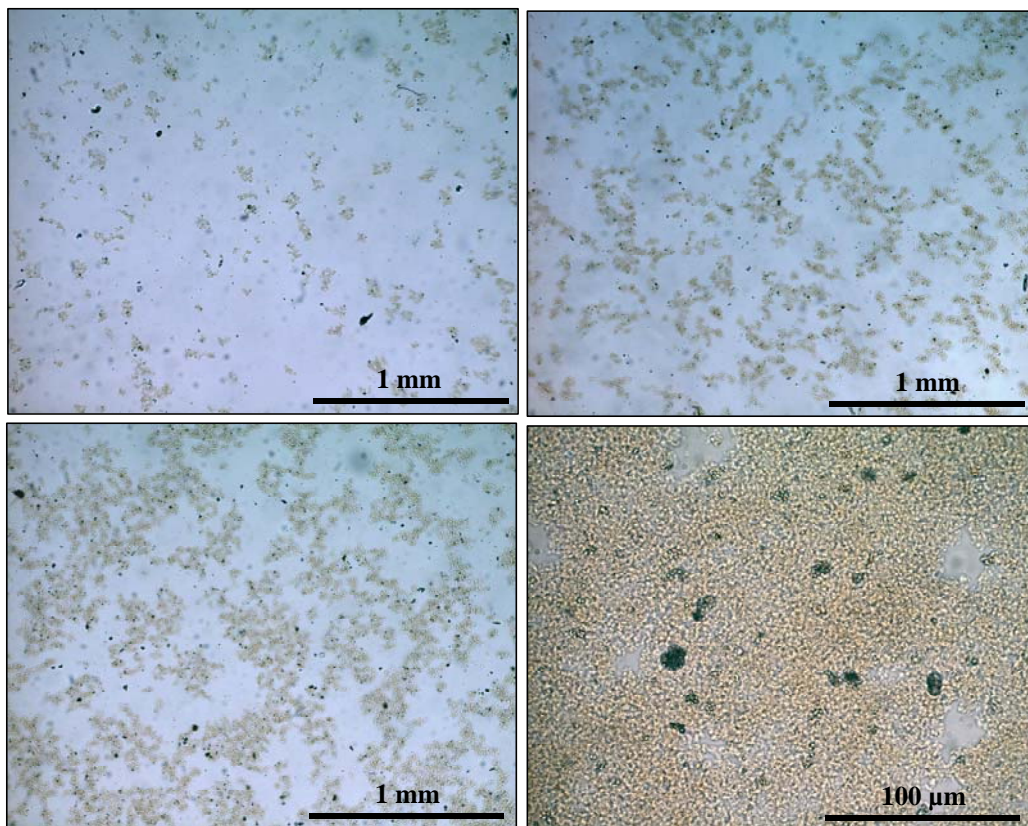


Abb. 35: Unterschiedliche Agglomerationsgrade der Eisenhydroxidpartikel in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt (Durchlichtaufnahmen des Schlammes der GWRA Rainitza, Probe C)

- links oben: verdünnte Charge, FG $\approx 0,1$ Ma.-%, isolierte Aggregate eisenhaltiger Partikel
- rechts oben: Originalprobe, FG = 0,2 Ma.-%, Ausbildung kettenförmiger Strukten
- links unten: eingedickte Charge, FG $\approx 0,4$ Ma.-%, Ausbildung netzartiger Strukten
- rechts unten: abgesetzter Originalschlamm, FG ≈ 1 Ma.-%, isolierte Poren

5.2.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiagramme der Proben A, B, C zeigen eine breite Streuung der Impulse, hervorgerufen durch ihre röntgenamorphen Bestandteile (Anl. 32). Diese wurden mit 84 Ma.-% (GWRA Pößnitz), 57 Ma.-% (GWRA Lichterfeld) und 79 Ma.-% (GWRA Rainitza) quantifiziert. Neben den Eisenhydroxiden beinhaltet der röntgenamorphe Anteil u. a. auch silicium- und aluminiumhaltige Komponenten. Bei den hohen Konzentrationen dieser Elemente in den Proben wären kristalline Phasen detektiert worden. Es gab jedoch keine Hinweise auf Quarz, aluminiumhaltige Silicate (z. B. Kaolinit) und Gibbsit in den untersuchten Proben.

Neben den Peaks des Standards Calciumfluorid zeichnen sich relativ schwach die Impulse weiterer Minerale ab (Abb. 36). In allen drei Proben konnte Calcit sicher nachgewiesen

werden. Wegen des hohen Anteils amorpher Bestandteile tragen die Konzentrationsangaben (Abb. 37) der XRD halbquantitativen Charakter.

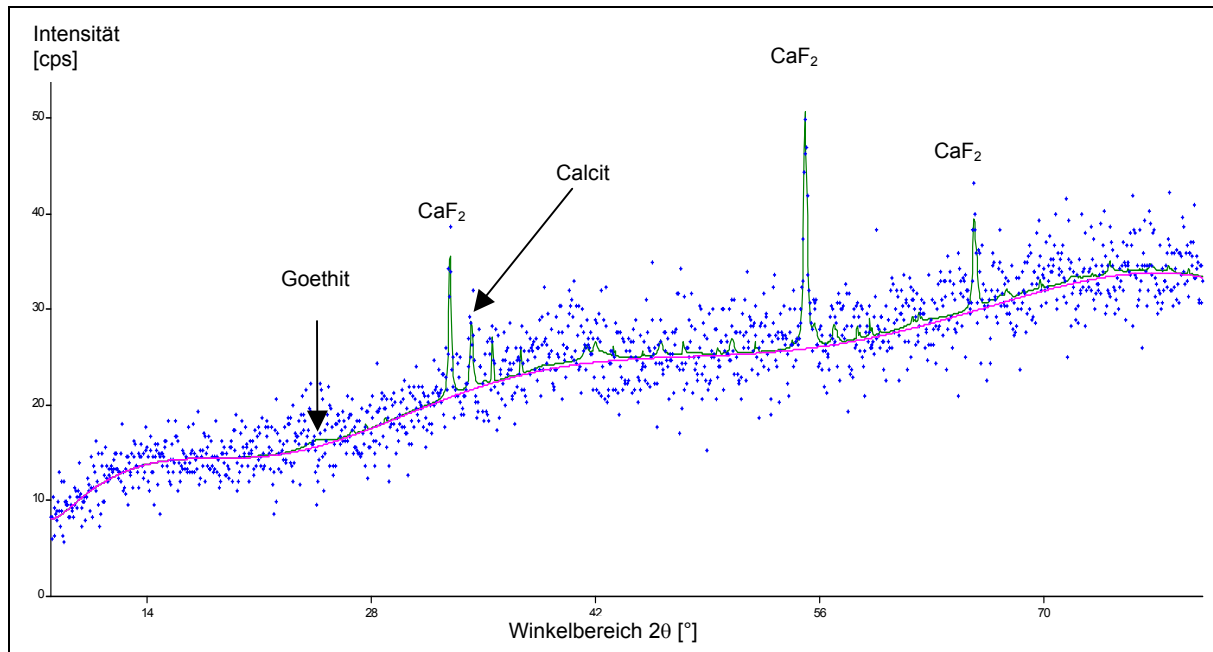


Abb. 36: Röntgendiagramm des EHS aus der GWRA Pößnitz
(grün: berechnete Linie; pink: Untergrundlinie; blau: Messungen)

Die röntgendiffraktometrischen Messungen deuten darauf hin, dass die Proben neben Calcit auch geringe Mengen eisen- und manganhaltige Carbonate enthalten. Die Auswertung der Röntgendiagramme mit dem Programm AUTOQUAN weist Siderit FeCO_3 für alle drei Proben aus, eisenreichen Ankerit $\text{Ca}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{CO}_3$ in den Proben der GWRA Lichterfeld, Rainitza und Tzschelln sowie Kutnahorit $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ für die Proben der GWRA Pößnitz und Rainitza. Die Probe aus der GWRA Pößnitz enthält des Weiteren 8,2 Ma.% Goethit. Mit diesem Befund korrespondieren die Hinweise auf geringe Goethit-Gehalte in den beiden anderen Proben.

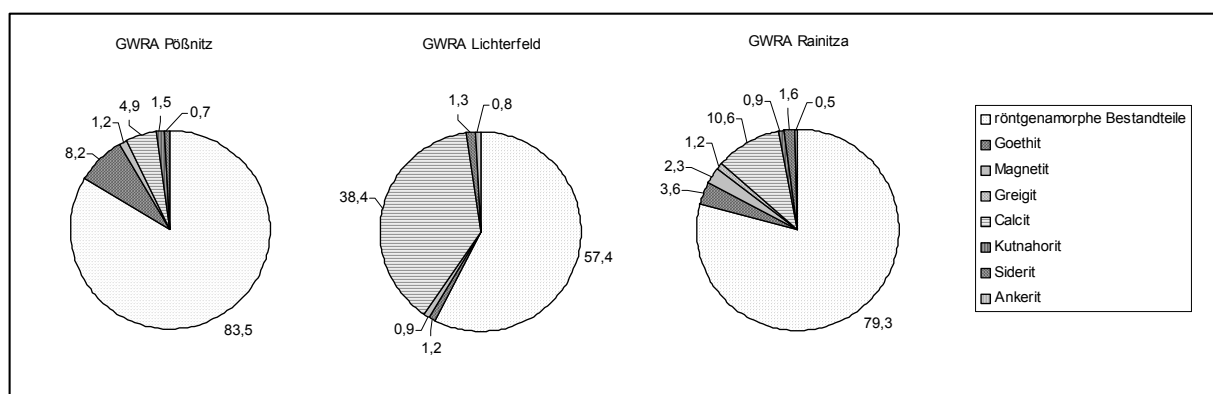


Abb. 37: Phasenzusammensetzung der Trockenrückstände teilentwässerter Schlämme nach den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie

Es gibt Hinweise auf Magnetit in den Proben der GWRA Rainitza und Tzschelln. Das Mineral Greigit Fe_3S_4 ist für die Probe aus der GWRA Rainitza nicht plausibel.

5.2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse

Zur Abbildung der Probentopographie wurden REM-Aufnahmen von Streupräparaten der Schlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Raitz (Anl. 33) im Sekundärelektronen-Modus aufgenommen. Dabei zeigten die drei Proben unterschiedliche Mikrostrukturen. Die Probe A mit dem geringsten Carbonatanteil wird durch eine dichte und sehr homogene eisenhaltige Grundmasse geprägt. Die Probe C weist im Vergleich dazu einen erhöhten Porenanteil auf. Die Porosität und Inhomogenität ist in der carbonatreichsten Probe (Probe B aus der GWRA Lichterfeld) am höchsten.

Aus dem EDX-Mapping der Probe A wird deutlich, dass Silicium, Aluminium, Magnesium und Mangan gleichmäßig in der Grundmasse verteilt sind. Diese Aussage gilt prinzipiell auch für Calcium und Schwefel, wobei diese Elemente lokale Anreicherungen aufweisen. Die EDX-Messung der eisenhaltigen Grundmasse (A-4 Spot 3, Abb. 38, Anl. 33 und Anl. 34) lieferte molare Verhältnisse von $\text{Fe/Al} = 5,9$ und $\text{Fe/Si} = 2,2$, was auf eine erhebliche Mitfällung dieser Elemente mit Ferrihydrit hinweist. Der im Vergleich zu den Ergebnissen der chemischen Analysen geringere Eisenanteil bei den EDX-Analysen beruht auf der porösen, mit Kunstharz imprägnierten Struktur der getrockneten Proben.

In der Grundmasse aller drei Proben finden sich eckige Bruchstücke weiterer mineralischer Festphasen. Die Größe dieser Aggregate erreicht einige zehn Mikrometer. Mit den EDX-Messungen (A-4 Spot 1) konnte des Weiteren ein Calciummineral identifiziert werden. Wegen des Nachweises von Calcit durch die Röntgendiffraktometrie und hoher Carbonatanteile durch die nasschemische Carbonatanalytik muss es sich bei dieser häufig auftretenden Festphase im Wesentlichen um Calcit handeln. Als weitere, jedoch deutlich seltenere, Verbindung wurde Calciumsulfat detektiert (A-4 Spot 2). Eine Unterscheidung zwischen Gips und Bassanit nur mit REM/EDX ist auch in diesem Fall verfahrensbedingt nicht möglich. Typische Kristallformen waren nicht ausgebildet.

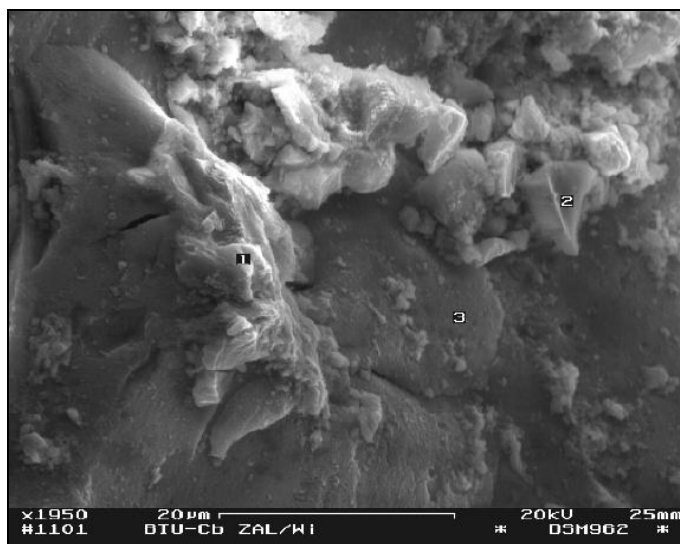


Abb. 38: REM-Aufnahme (Streupräparat, SE-Modus) der getrockneten Probe A-4 des Eisenhydroxidschlammes der GWRA Pößnitz
Identifiziert wurden Calcit (Spot 1), Calciumsulfat (Spot 2), Ferrihydrit (Spot 3)

Die REM-Aufnahmen von Anschliffen dieser Proben mit dem Rückstreuelektronendetektor (BSE-Modus) basieren auf Elementkontrasten (Abb. 39 bis Abb. 52). Damit wurden Korngrößen und -formen, die Mineralverteilung und strukturelle Besonderheiten besser kenntlich gemacht. In Verbindung mit EDX-Messungen (Anl. 34) ausgewählter Spots konnten verschiedene Festphasen der Schlämme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung charakterisiert werden. Eine eindeutige mineralogische Spezifikation war nicht möglich, da bei diesem Verfahren kristallographische Aussagen nur indirekt über den Kristallhabitus möglich sind.

Die Übersichtsaufnahmen (Abb. 39 bis Abb. 41) unterstreichen die feinkristalline Struktur der eisenhaltigen Grundmasse. In diesem dichten, homogenen Material sind weitere Minerale eingebettet. Deutlich ist der erhöhte Anteil an mineralischen Verunreinigungen in der Probe B aus der GWRA Lichterfeld und die damit einhergehende Auflockerung der Struktur zu erkennen.

Der mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesene **Goethit** konnte bei der REM/EDX nicht von **Ferrihydrit** unterschieden werden. Beide Minerale sind offensichtlich Bestandteil der Grundmasse. Nur in Einzelfällen heben sich Eisenminerale aufgrund ihrer Struktur und/oder Zusammensetzung ab. Die Unterscheidung zwischen Oxiden/Hydroxiden und Carbonaten ist nicht sicher möglich. Es finden sich isometrische Körner eines eisenreichen, wenig durch Fremdatome verunreinigten Minerals (B-7 Spots 1 und 2; C-7 Spot 1). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um **Magnetit** (Abb. 41). Sporadisch auftretende schwammige Bereiche enthalten unterschiedlich hohe Anteile Si, Al, Ca, Mg, Mn, S. In den Fällen, wo die Zusammensetzung etwa der der Grundmasse von Ferrihydrit/Goethit entspricht, scheint es sich auch um diese Minerale zu handeln (Abb. 43). Bei geringem Anteil der Additive stellt neben Eisenhydroxiden auch das Eisencarbonat **Siderit** (Abb. 42) eine Interpretationsmöglichkeit dar, zumal die Röntgendiffraktometrie Hinweise auf Siderit geliefert hat.

Calcium und Schwefel treten häufig gemeinsam in den Randbereichen von Körnern der Grundmasse auf (Abb. 39). In diesen Krusten beträgt ihr molares Verhältnis $\text{Ca/S} \approx 1$. Außerdem zeigen die EDX-Spektren regelmäßig relativ hohe Eisengehalte sowie erhebliche Anteile an Si und Al. Die Elementverhältnisse entsprechen denen in der eisenhaltigen Grundmasse. Genetisch können diese Bildungen damit als **Gips** angesprochen werden, der sich beim Trocknungsprozess durch Verdunstung in den oberflächennahen Zonen der Körner gebildet hat. Das Wachstum erfolgte in den Poren der eisenhaltigen Grundmasse. Die geringe Porengröße limitiert das Wachstum der Gipskristalle. Durch weitere Erwärmung und damit verbundene Wasserabgabe ist die Umwandlung zu **Bassanit** erfolgt.

Calcit tritt in unterschiedlichen Modifikationen auf. Eine Unterscheidung zwischen Calcitrelikten der Flockungsmittel und Neubildungen in den GWRA ist nur in Ausnahmefällen möglich. Aufgrund des Carbonatanteils der Flockungsmittel von etwa 1 Ma.-% ist daraus resultierender Calcit im Trockenrückstand der Schlämme etwa in der gleichen Größenordnung zu erwarten.

In der Grundmasse eingebettet finden sich massive, dichte, meist eckige Calcitbruchstücke (Abb. 44, Spot 2), die als Calcitrelikte der Flockungsmittel gedeutet werden. Ihre Größe beträgt meist 10 ... 30 μm . Schwammige Calcitaggregate (Abb. 44, Spot 1) deuten auf eine schnelle Bildung beim Fällungsprozess in der GWRA hin. Als dritte Calcitmodifikation finden sich kristalline Krusten (Abb. 45 und Abb. 46) von etwa 5 ... 10 μm Dicke um vollständig oder

teilweise hydratisierte Zementphasen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Krusten zumindest teilweise noch nicht in Calcit umgewandeltes **Portlandit** enthalten. Calciumhydroxid fällt bei der Bildung von Calciumsilikathydraten kristallin in Form pseudohexagonaler Blättchen aus (VDZ 2005). Die körnige Struktur der Krusten deutet eine bereits weitgehende Umwandlung in Calcit an, zumal die Röntgendiffraktometrie keine Hinweise auf Portlandit erbrachte.

Die **Zementphasen** stammen aus den Flockungsmitteln. Es wurde Calciumaluminatferrit $C_2(A,F)$ (Abb. 47), eine sehr calciumreiche Phase mit $Ca/Si = 2,6$ (Abb. 46, Spot 1), bei der es sich um teilweise an Calcium abgereicherten Alit handeln könnte, sowie ein Gemisch von Zementphasen mit $Ca/Si = 1,75$ (Abb. 45, Spot 1) in den Anschliffen gefunden. Abb. 45, Spot 1, zeigt ein sehr feinkörniges Aggregat, das v. a. von Belit C_2S gebildet wird.

Typisch für die Zementminerale sind damit assoziierte Neubildungen von Portlandit und Calcit. Diese entstehen bei der Hydratation in den GWRA. Um den noch nicht hydratisierten Zementkern findet sich eine Schicht von **Zementgel** (Abb. 46) mit röntgenamorphen Hydratationsprodukten wie Calciumsilicathydrat CSH. Durch die Gelschicht diffundiert freigesetztes Calcium und fällt in den Randbereichen als Hydroxid aus, das sich im Weiteren in Calcit umwandelt.

Ankerit tritt vereinzelt in Form isometrischer Körner und Aggregate auf. Ihre Größe liegt bei etwa 10 ... 20 μm . Die Agglomeration winziger Ankeritkristalle (Abb. 49) ist ein Hinweis auf die Bildung in der GWRA. Das Vorkommen dieses Minerals wird durch die Röntgendiffraktometrie bestätigt.

Eine ähnliche Struktur zeigen seltene Agglomerate eines Ca-P-Minerals auf (Abb. 50). Während die einzelnen Körner nur wenige μm groß sind, weisen die Aggregate Durchmesser von ca. 10 μm bis 50 μm auf. Die Topographie lässt auf eine Bildung bei der Wasserbehandlung in der GWRA schließen. Aufgrund des relativ hohen Molverhältnisses bis $Ca/P = 3$ könnte es sich bei diesen **Calcium-Phosphaten** um Carbonat-Apatit (RÖSLER 1979) handeln.

Neben Gips konnte **Coelestin** $SrSO_4$ als weiteres Sulfat identifiziert werden. Es tritt in Form kompakter, unregelmäßig geformter Körner auf (Abb. 51). Da Coelestin ein typisches Mineral des Rohstoffes der Flockungsmittelherstellung ist, wird es als eine mit den Flockungsmitteln eingetragene Festphase interpretiert.

Aus den Rohwässern stammen klastische silicatische Bestandteile. Es treten v. a. **Gerüst-silicate** und **Schichtsilicate** (Abb. 40, Spot 1) auf, die mittels REM/EDX nicht endgültig spezifizierbar sind. **Organischer Detritus** (Abb. 48) kann sowohl mit den Zulaufwässern eingetragen werden als auch durch Wind in die Sedimentationsbecken geweht werden.

In der Probe aus der GWRA Rainitza wurden mehrere kugelförmige, poröse Aggregate (Aschekondensate) gefunden, wie sie für **Flugaschen** typisch sind (Abb. 52). Die Zusammensetzung mit Fe, Al, Si, Ca, Mg ähnelt der der eisenhaltigen Grundmasse der Schlämme. Der höhere Masseanteil Eisen spricht für eine thermische Behandlung und dadurch reduzierten Wassergehalt (H_2O und OH-Gruppen). Es muss angenommen werden, dass diese mit ca. 0,2 mm Durchmesser recht großen Partikel mit dem Flockungsmittel in die GWRA gelangten.

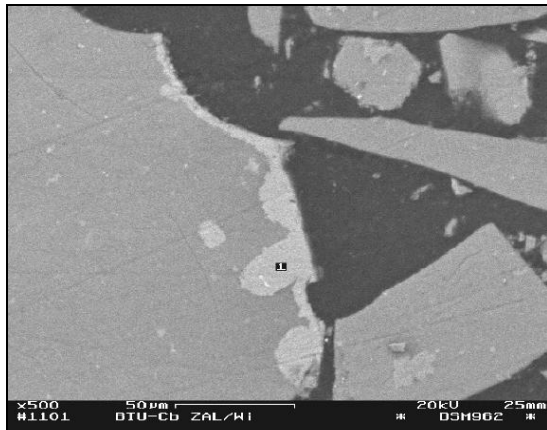


Abb. 39: REM-Aufnahme Probe A-5
Übersicht mit eisenhaltiger Grundmasse
und vergipsten Randbereichen (Spot 1)

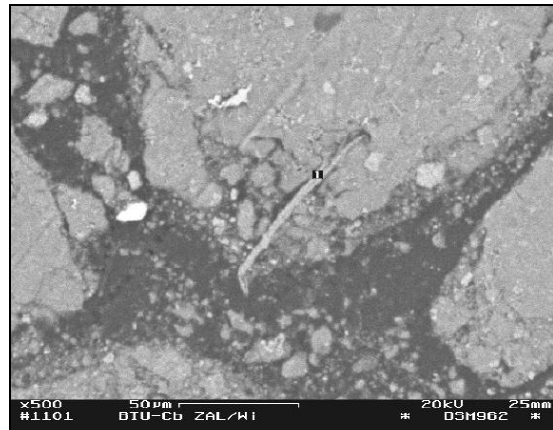


Abb. 40: REM-Aufnahme Probe B-10
Übersicht mit eisenhaltiger Grundmasse und
primärem Schichtsilicat (Spot 1)

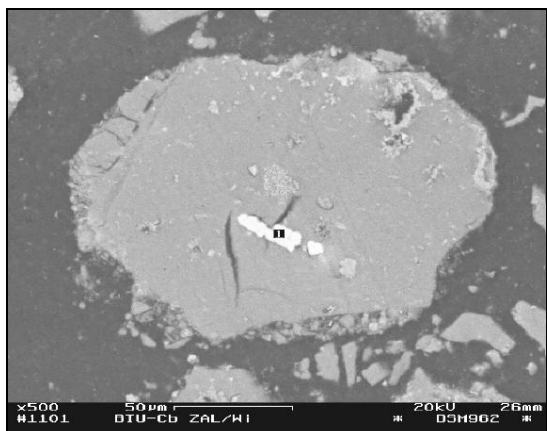


Abb. 41: REM-Aufnahme Probe C-7
Übersicht mit eisenhaltiger Grundmasse
und Magnetit (?) (Spot 1)

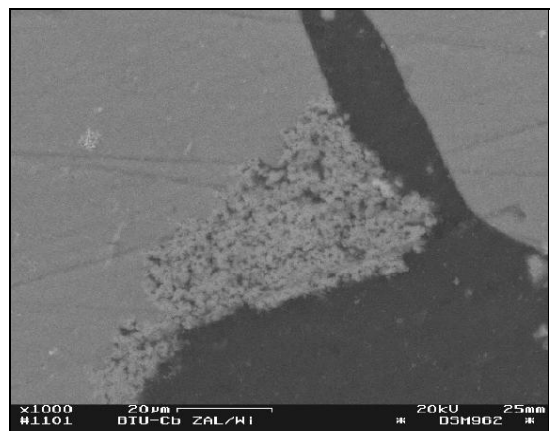


Abb. 42: REM-Aufnahme Probe A-9
Poröses Aggregat von Eisenhydroxid (?)
oder Siderit (?)



Abb. 43: REM-Aufnahme Probe B-12
Poröses Aggregat von Ferrihydrit/Goethit
(Spot 1)

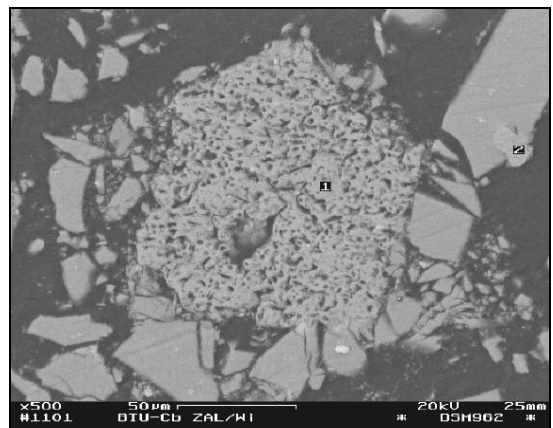


Abb. 44: REM-Aufnahme Probe A-14
Schwammiger (Spot 1) und massiver
(Spot 2) Calcit

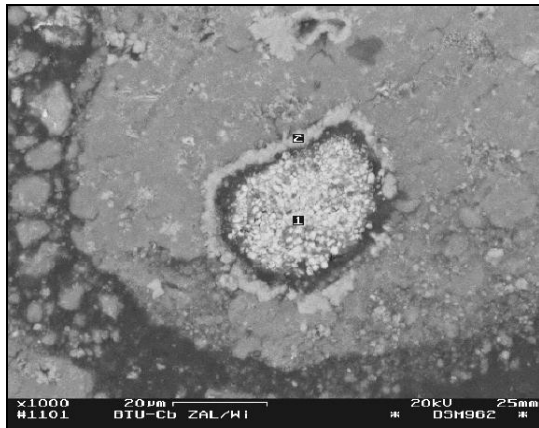


Abb. 45: REM-Aufnahme Probe B-8
Calcitkruste (Spot 2) um Zementphasen
(Spot 1)



Abb. 46: REM-Aufnahme Probe C-4
Calcitkruste (Spot 3) um Zementphasen
(Spot 1) und Zementgel (Spot 2)



Abb. 47: REM-Aufnahme Probe B-4
Zementphase Calciumaluminatferrit (Spot 1)

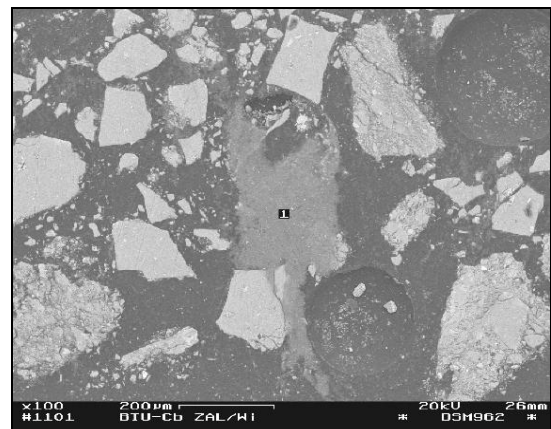


Abb. 48: REM-Aufnahme Probe C-9
Organischer Detritus (Spot 1)

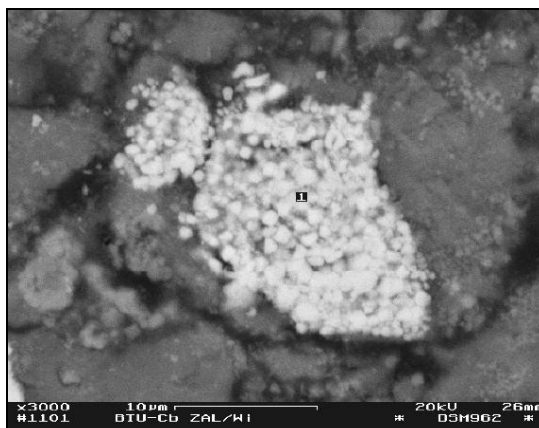


Abb. 49: REM-Aufnahme Probe B-13
Ankerit (Spot 1)

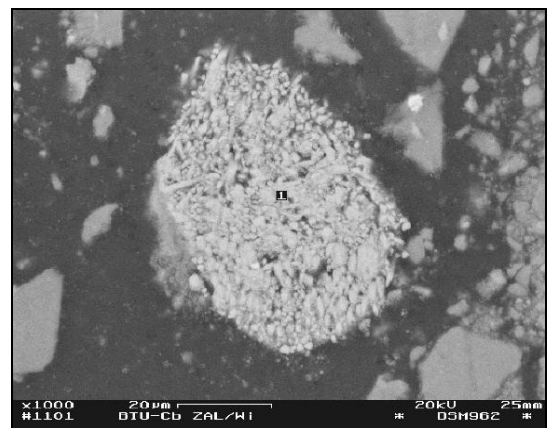


Abb. 50: REM-Aufnahme Probe C-11
Calciumphosphat (Spot 1)

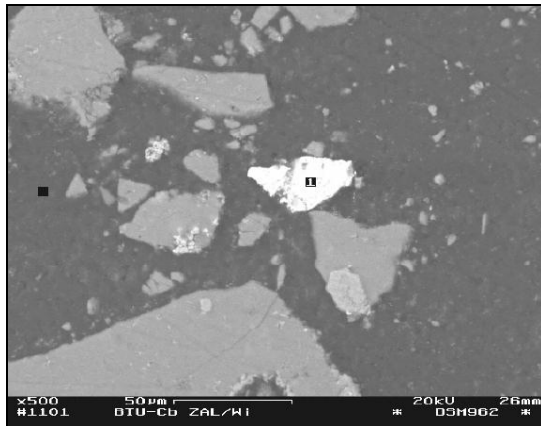


Abb. 51: REM-Aufnahme Probe C-6
Coelestin (Spot 1)

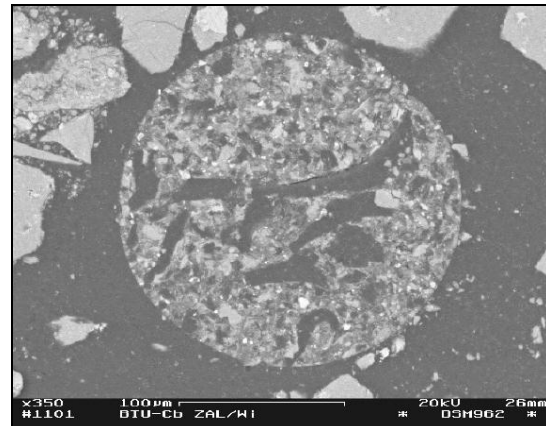


Abb. 52: REM-Aufnahme Probe C-8
Kugelförmiges Aggregat eines eisenhaltigen
Aschekondensats

Zur Charakterisierung der Elementverhältnisse in der eisenhaltigen Grundmasse wurden in den Anschliffen der Proben A, B und C jeweils 25 homogene Bereiche ausgewählt und mit dem EDX gescannt (Anl. 35). Das **EDX-Scanning** erfasste bei 5000facher Vergrößerung jeweils eine Fläche von rund $400\ \mu\text{m}^2$. Die Tiefenwirkung der Anregungsbirne betrug bei 20 kV Anregungsspannung und einer Feststoffdichte von $3,7\ \text{g/cm}^3$ etwa $3\ \mu\text{m}$. Damit konnte eine Beeinflussung der Messergebnisse durch weitere, in der Grundmasse eingelagerte, Minerale weitgehend ausgeschlossen werden.

Aus dem EDX-Scanning wird deutlich, dass die Zusammensetzung des Ferrihydrit/Goethit in den Proben jeweils sehr einheitlich ist (Abb. 53). Zwischen den Proben aus verschiedenen GWRA bestehen jedoch Unterschiede, die v. a. auf die Beschaffenheit der Rohwässer zurückzuführen sind. Die Heterogenität der mineralogischen Zusammensetzung des Schlammes aus der GWRA Lichterfeld äußert sich in einer etwas größeren Streuung der Elementverhältnisse.

Das EDX-Scanning bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen an den Streupräparaten. Silicium, Calcium und Aluminium sind in hohen Konzentrationen relativ gleichmäßig in der Grundmasse enthalten. Magnesium, Schwefel und Mangan weisen geringere Gehalte auf, zeigen aber ebenfalls dieses Verteilungsmuster.

Das Stoffmengenverhältnis zwischen Eisen und Silicium ist bei allen drei Proben ähnlich hoch. Pro Mol Eisen sind im Ferrihydrit/Goethit rund 0,35 mol Silicium gebunden. Einen ähnlich hohen Wert von $\text{Si/Fe} = 0,3$ geben CHAPMAN, JONES & JUNG (1983) an. Damit scheint die Bindungskapazität von Silicium an Eisen erreicht zu sein. In der Grubenwasserreinigungsanlage Lichterfeld hat sich dieses Stoffmengenverhältnis eingestellt, obwohl nur rund 15 % des Siliciums aus dem Rohwasser gefällt wurden. Die Siliciumfestlegung wurde dort durch die geringen Eisengehalte von $10\ \text{mg/l}$ limitiert. In den GWRA Pößnitz und Rainitz lag die Siliciumfällung bei rund 50 % der Ausgangswerte. Die Eisenkonzentration der Rohwässer betrug in diesen beiden Fällen um $60\ \text{mg/l}$ gelöstes Eisen. Neben der engen Korrelation von Silicium und Eisen zeigt sich im Streudiagramm (Abb. 55), dass diese Zusammenhang allgemeingültig und gleichzeitig spezifisch für jede GWRA ist.

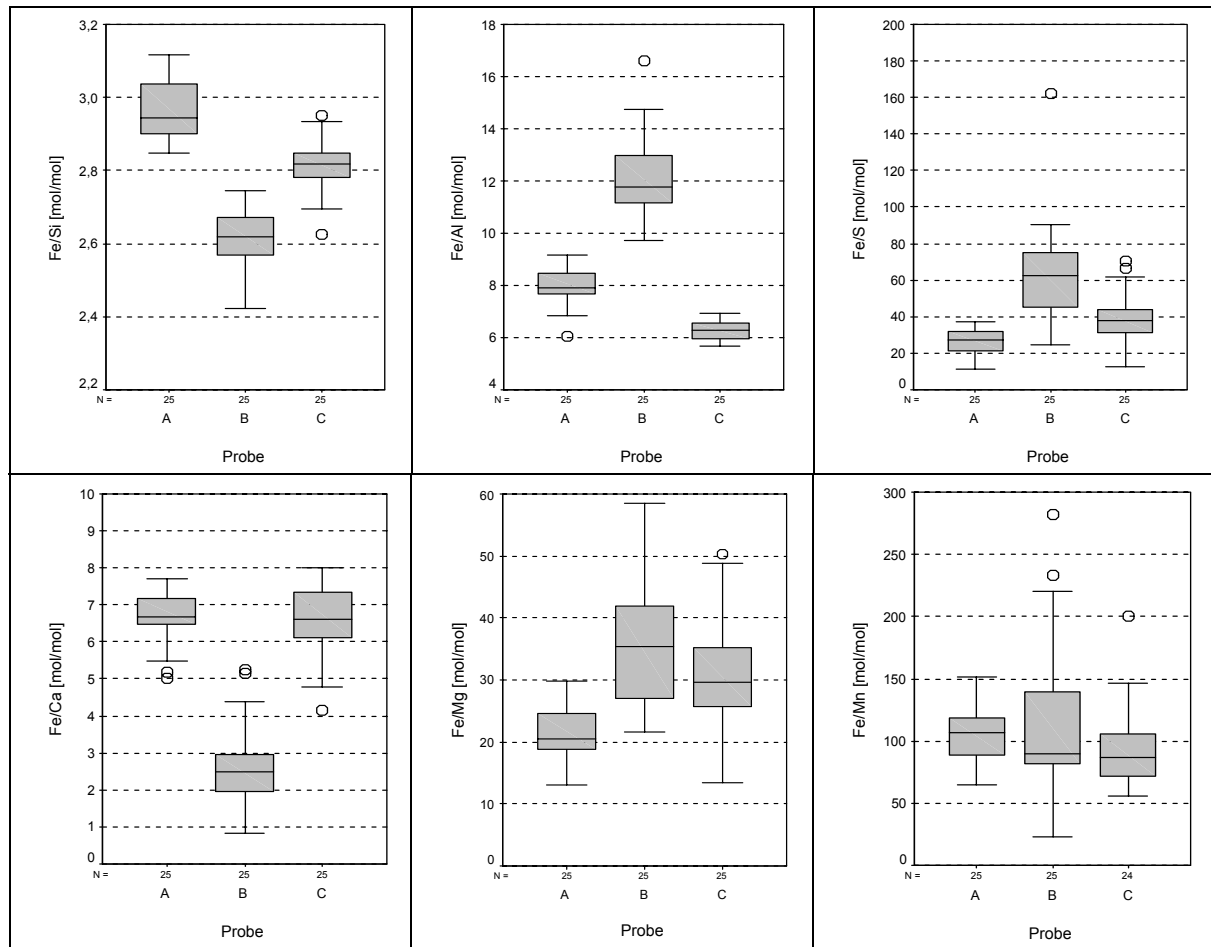


Abb. 53: Stoffmengenverhältnisse von Eisen zu weiteren Hauptelementen - Ergebnisse des REM/EDX-Scanning an getrockneten Filterkuchen der Proben aus den GWRA Pößnitz (Probe A), Lichterfeld (Probe B) und Rainitz (Probe C)

Erläuterung der Boxplots:

Median (waagerechter Strich im Kasten)

unteres und oberes Quartil (grau hinterlegte Flächen)

kleinster bzw. größter Wert, der kein Ausreißer ist (senkrechter Strich mit waagerechter Begrenzung)

Ausreißer (Kreis)

Extremwerte nicht dargestellt

Wegen der fast vollständigen Fällung von Aluminium und Eisen in den GWRA wird das Stoffmengenverhältnis Fe/Al von der Zusammensetzung der Rohwässer bestimmt und ist spezifisch für jede Schlammcharge (Abb. 53 und Abb. 56). Die Mitfällung von Aluminium mit dem Eisen ist bei $\text{Fe/Al} \approx 6$ noch nicht limitiert. In CORNELL & SCHWERTMANN (2003) werden molare Verhältnisse bis $\text{Fe/Al} \approx 3$ zitiert.

Die geringen Stoffmengenverhältnisse Fe/Ca sind ein Beleg dafür, dass in der Grundmasse erhebliche Mengen Calcit enthalten sind. Bei der Entcarbonisierung in den GWRA bilden sich winzige Kristallite von Calcit und anderen Carbonaten, die im Ferrihydrit/Goethit homogen verteilt sind. Aufgrund der ausgeprägten Heterogenität der Probe B beinhalteten die gescannten Flächen von $23 \times 18 \mu\text{m}$ unterschiedliche Mengen an Calcit (Abb. 54).

Die Bindung von Schwefel (Sulfat) und Magnesium an Ferrihydrit/Goethit ist trotz hoher Gehalte in den Zu- und Ablaufwässern der GWRA gering. Mit zunehmendem Eisengehalt

steigen die Konzentrationen dieser Elemente im Ferrihydrit/Goethit jedoch überproportional an, was sich in zurückgehenden Stoffmengenverhältnissen von Eisen zu Schwefel bzw. Magnesium äußert. Die Ursache für dieses Phänomen ist nicht bekannt.

Das Stoffmengenverhältnis Fe/Mn liegt unabhängig von der Eisenkonzentration in den drei Proben relativ konstant bei Werten um 100. Trotz dieses hohen Verhältnisses von Eisen zu Mangan ist die Manganfällung in den GWRA unvollständig. Unter der Voraussetzung eines ausreichenden Eisenüberschusses von $\text{Fe/Mn} > 4$ im Rohwasser kommt es nach SKOUSEN, HILTON & FAULKNER (2004) schon bei $\text{pH} < 9$ zur Manganmitfällung. Diese Bedingung ist für die Sumpfungswässer des Lausitzer Braunkohlebergbaus praktisch immer gegeben.

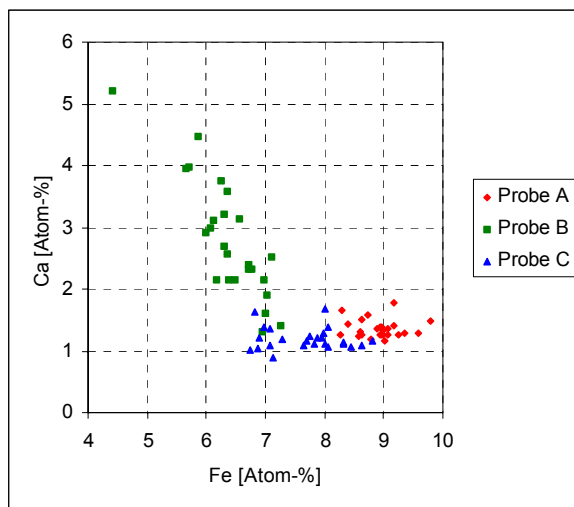


Abb. 54: Stoffmengenanteile von Fe und Ca nach dem EDX-Scanning

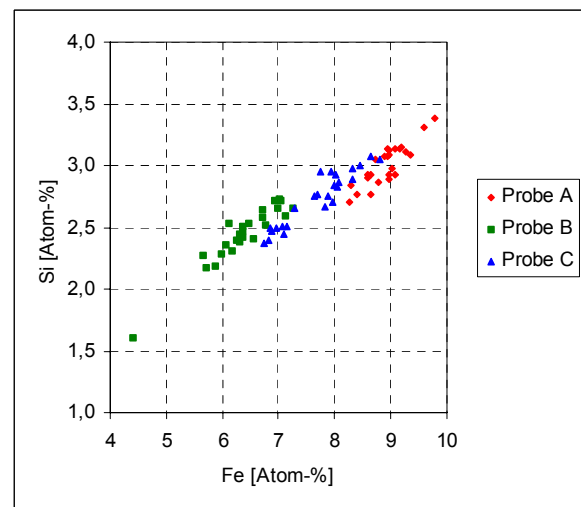


Abb. 55: Stoffmengenanteile von Fe und Si nach dem EDX-Scanning

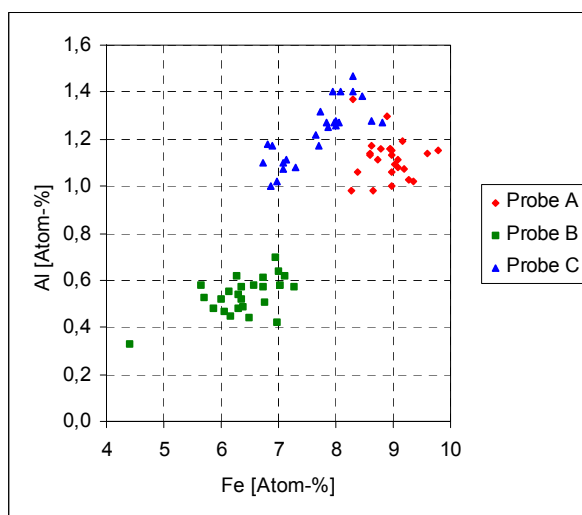


Abb. 56: Stoffmengenanteile von Fe und Al nach dem EDX-Scanning

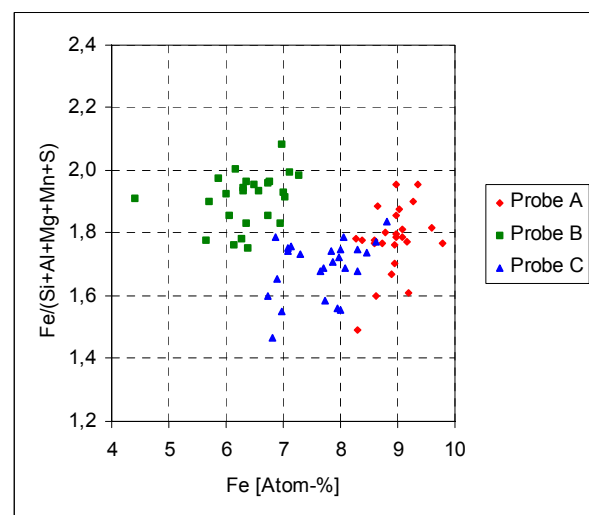


Abb. 57: Stoffmengenanteil von Fe und das Stoffmengenverhältnis von Fe zur Summe aus Si, Al, Mg, Mn, S nach dem EDX-Scanning

Auf Grundlage des REM/EDX-Scannings konnte das Bindungsvermögen von Ferrihydrit/Goethit für relevante Fremdatome mit 0,5 ... 0,6 mol Si, Al, Mn, Mg, S pro Mol Eisen abgeschätzt werden. Das entspricht einem Stoffmengenverhältnis $\text{Fe}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{S})$ von 1,7 ... 2,0 (Abb. 57). Für die mengenmäßig wichtigsten Additive Silicium und Aluminium muss damit der Einbau ins Kristallgitter angenommen werden und ist für Mangan aufgrund der geochemischen Ähnlichkeit mit Eisen anzunehmen.

5.2.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse

Die eisenhaltige Grundmasse der Probe A stellt ein Konglomerat aus Teilchen mit einer Größe unter 5 nm dar. Die einzelnen Partikel sind selbst bei extremer Vergrößerung kaum zu erkennen (Abb. 58). Visuell finden sich keine Hinweise auf kristalline Strukturen. Diese Beobachtung wird durch das Beugungsdiagramm (Abb. 59) bestätigt, aus dem hervorgeht, dass die Teilchen nahezu amorph sind.

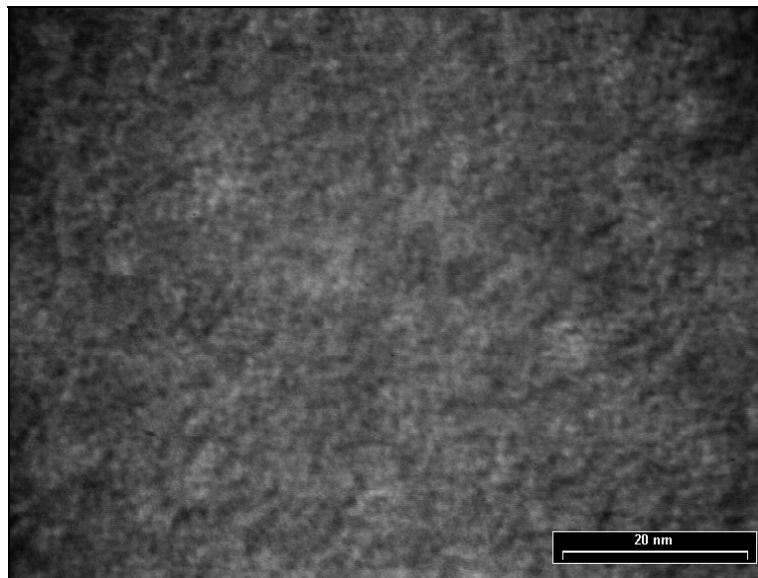


Abb. 58: TEM-Aufnahme der eisenhaltigen Grundmasse des Schlammes aus der GWRA Pößnitz

Die andeutungsweise erkennbaren sphäroidischen Partikel sind unter 5 nm groß.



Abb. 59: Beugungsbild der Probe A

Die beiden grauen Ringe um den Nullstrahl (weiß) deuten kryptokristalline Strukturen an.

Wegen der geringen Partikelgröße wurden mit den EDX-Messungen bei einem Strahldurchmesser von 5 ... 10 nm jeweils mehrere Teilchen erfasst. Obwohl die EDX-Analysen halbquantitativen Charakter trugen, konnten reproduzierbare und im Vergleich zu den anderen phasenanalytischen Untersuchungen überwiegend plausible Stoffmengenverhältnisse ermittelt werden.

Die Einschränkungen hinsichtlich der Messgenauigkeit sind verfahrensbedingt. Es ist nicht möglich, den Anteil von Wasserstoff im Probenmaterial auszuweisen. Die Quantifizierung der Stoffmengenanteile leichter Elemente wie Sauerstoff und Natrium mittels EDX ist mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet als bei schweren Elementen. Auf diese Ursachen wird der im Vergleich zum Eisen geringe Stoffmengenanteil von Sauerstoff ($\text{Fe} : \text{O} \approx 1 : 1,2$) und die hohe Konzentration von Natrium (Stoffmengenanteile $\text{Fe} : \text{Na} \approx 31 : 1$) in den gemessenen Spektren (Anl. 36) zurückgeführt. Die Peaks für die Elemente Nickel und Kohlenstoff resultieren z. T. aus der Probenpräparation (Ni im Trägermaterial) bzw. dem Einsatz von kohlenstoffhaltigen Gleitmitteln in der Apparatur und sind demzufolge für das Probenmaterial nicht repräsentativ.

Durch die hohe Auflösung der TEM und Fokussierung des Elektronenstrahls auf visuell gleichförmige Bereiche der ≈ 20 nm dicken Probe konnte mit den aufgenommenen Spektren die bereits anhand der REM/EDX-Messungen erkannte homogene Zusammensetzung der Grundmasse bis in den Größenbereich weniger Elementarzellen bestätigt werden. Die Grundmasse wird durch sieben der acht EDX-Messungen (Spektren 1, 2, 4 bis 8) repräsentiert. Es zeigte sich, dass neben Eisen in der getrockneten Probe A erhebliche Mengen Silicium und Aluminium aber auch weitere Elemente wie Calcium, Magnesium, Schwefel und Mangan gleichmäßig verteilt in der Grundmasse enthalten sind. Die Stoffmengenanteile der detektierten Hauptelemente variieren nur geringfügig (Abb. 60).

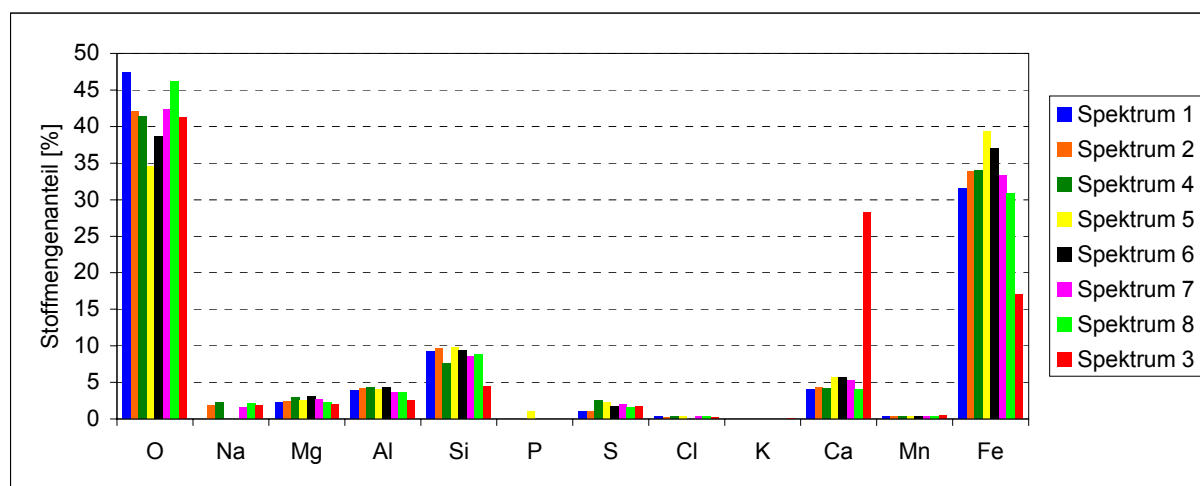


Abb. 60: Stoffmengenanteile der Hauptelemente (ohne Kohlenstoff und Wasserstoff) nach den halbquantitativen TEM/EDX-Messungen an der Probe A

Die relativ konstanten Verhältnisse von Eisen zu den anderen in der Grundmasse nachgewiesenen Elementen (Abb. 61) sind für die eisenhaltigen Flocken im Originalschlamm repräsentativ. Eine Unterscheidung zwischen Ferrihydrit und Goethit war nicht möglich.

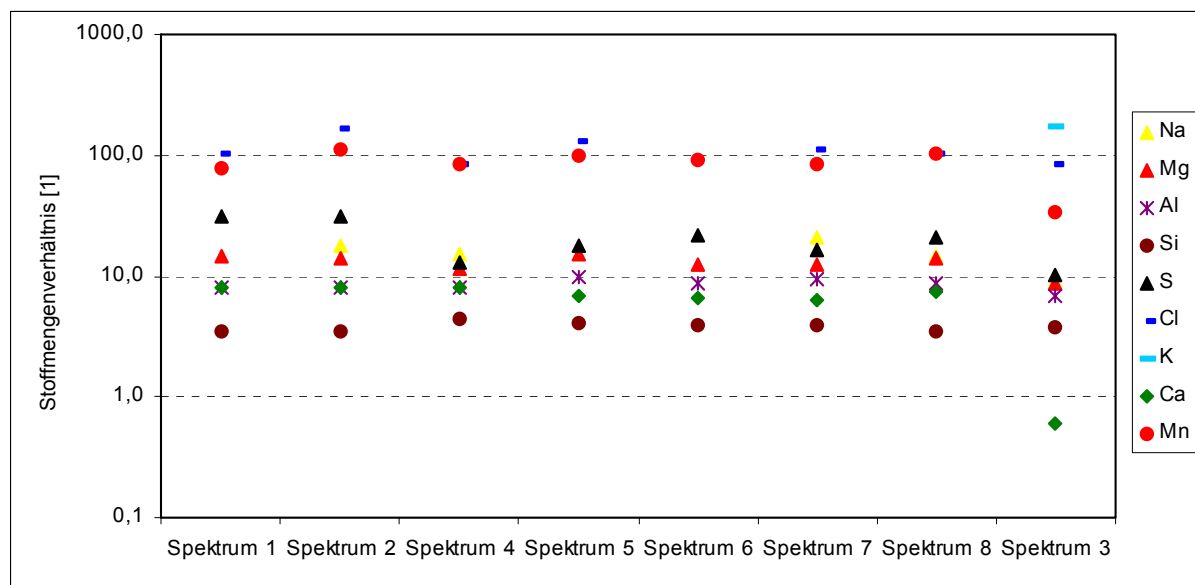


Abb. 61: Stoffmengenverhältnis von Eisen zu weiteren Elementen nach den Ergebnissen der halbquantitativen TEM/EDX-Messungen am Trockenrückstand des Filterkuchens der Probe A

Bei der Aufnahme des Spektrums 3 wurde eine calciumreiche Partie durch den Elektronenstrahl aktiviert (Abb. 62). Außer Calcium weist kein weiteres Element in diesem Spektrum signifikant erhöhte Konzentrationen auf. Eine eindeutige Charakterisierung der Bindungsform des zusätzlichen Calciumanteils ist mittels EDX nicht möglich.

Im Vergleich zu den anderen Spektren ist der parallel zum Eisen zu beobachtende Rückgang der Stoffmengenanteile von Silicium und Aluminium im Spektrum 3 auffällig (Abb. 60). Damit wird die enge Assoziation dieser drei Elemente im Ferrihydrit/Goethit bestätigt.

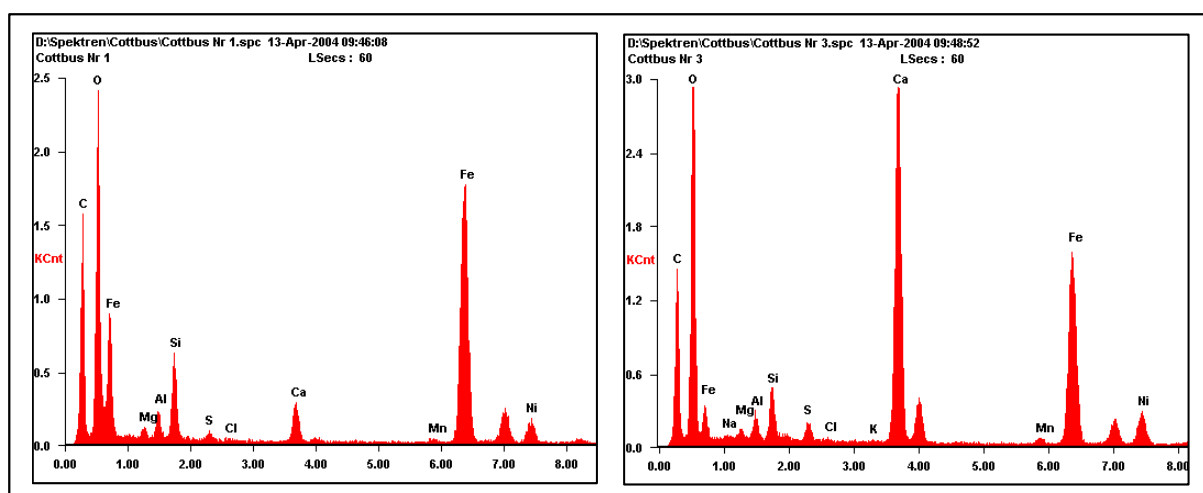


Abb. 62: Ausgewählte TEM/EDX-Spektren der Probe A
Die linke Grafik (Spektrum 1) ist typisch für sieben der acht Messungen, die rechte Grafik (Spektrum 3) zeigt einen lokal deutlich erhöhten Calciumgehalt.

Die Stoffmengenverhältnisse Fe/Ca zwischen 6 und 8 liegen deutlich unter dem für diese Schlammcharge berechneten Wert von 22. Dieses Phänomen wurde auch beim REM/EDX-Scanning beobachtet. Für Calcit ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass die Kristallit-

größe eines Teils der Calcitneubildungen in der GWRA wie die von Ferrihydrit/Goethit im unteren Nanometerbereich liegt. SCHÖPKE (2005) interpretiert diese Schlamminhaltsstoffe im Nanometerbereich als Porengel.

5.2.3 Untersuchungen zum Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Zusammensetzung des Trockenrückstandes und der Festphasen

Das Entwässerungsverhalten der Eisenhydroxidschlämme bei der Trocknung wurde exemplarisch am Frischschlamm der GWRA Kringelsdorf (Probe F1) untersucht. Von der bei 25 °C luftgetrockneten Probe des Schlammes wurden Thermogramme bis 40 °C, 105 °C und 140 °C aufgenommen. Ergänzend erfolgten infrarotspektroskopische Untersuchungen der entsprechenden Temperproben und einer gefriergetrockneten Probe.

Aus den bisherigen Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten der Eisenhydroxidschlämme (UHLMANN & GRÖSCHKE 2002) wurde deutlich, dass sich der Wassergehalt luftgetrockneter Proben einer Schlammcharge um mehrere Ma.-% unterscheiden kann. Bei einer Trocknungstemperatur von 40 °C werden reproduzierbare Werte gemessen.

Die Abb. 63 zeigt den Verlauf der TG-Kurven von Eisenhydroxidschlämmen. Der Masseverlust erfolgt im Temperaturbereich 40 °C bis 140 °C sehr kontinuierlich, wobei mit zunehmender Temperatur ein leicht zurückgehender Gradient zu verzeichnen ist. Dieser Masseverlust resultiert im Wesentlichen aus der Abgabe freien und adsorbierten Wassers (CORNELL & SCHWERTMANN 2003). Bei 92 °C deutet sich ein geringfügiges Maximum des Masseverlustes an, der mit der Umwandlung von Gips zu Bassanit in Verbindung gebracht wird. Nach Erreichen der Zieltemperatur setzt sich die Wasserabgabe in der isothermen Phase mit deutlich zurückgehendem Gradienten mehr als zwei Stunden fort.

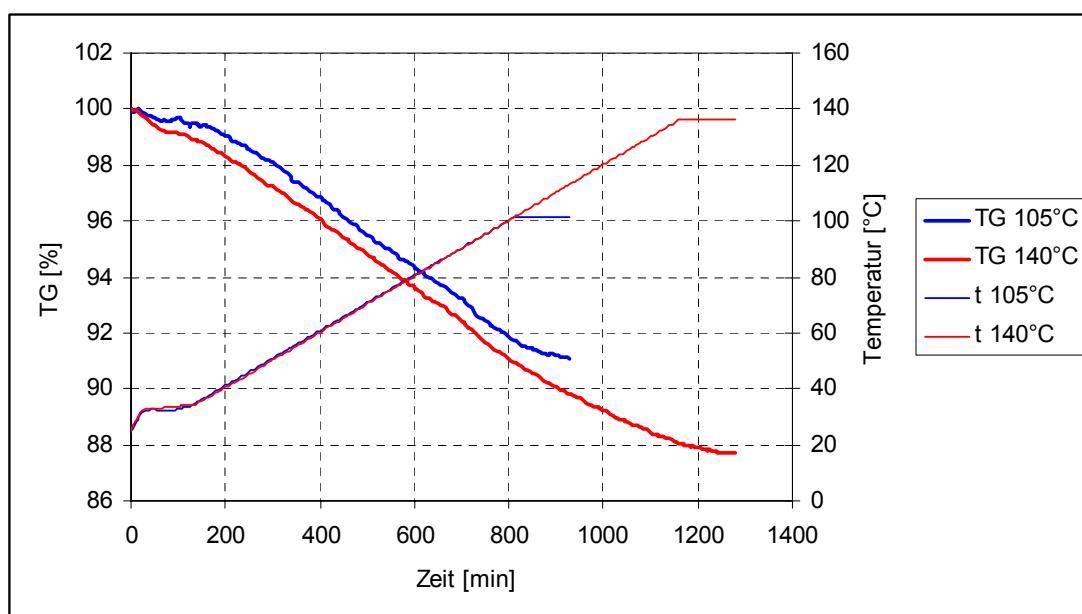


Abb. 63: Thermogravimetriekurven eines bei 25 °C vorgetrockneten Eisenhydroxidschlammes

Die Messungen zum Entwässerungsverhalten von Eisenhydroxidschlämmen zeigen, dass der analytisch ermittelte Wassergehalt einer Schlammprobe wesentlich von der Trocknungstemperatur und der Trocknungsdauer abhängt. Nach CORNELL & SCHWERTMANN (2003) treten Masseverluste durch Abgabe adsorbierten Wassers im Bereich 100 ... 200 °C auf. Dabei spielen u. a. die Partikelgröße und die Vorbehandlung der Proben eine Rolle.

Die FTIR- Spektren der gefrier- und luftgetrockneten Probe F1 waren bezüglich der Lage der Absorptionsbanden nahezu identisch. Auch zwischen den bei 25 °C und 40 °C getrockneten Proben waren keine Unterschiede in den FTIR-Diagrammen festzustellen, die auf mögliche Phasenübergänge schließen lassen würden. Im Temperaturbereich bis 140 °C zeigten die Eisenminerale Ferrihydrit und Goethit keine strukturellen Veränderungen.

In den FTIR-Spektren wurden Hinweise auf Doppelcarbonate gefunden (kleine aufsitzende Absorption bei 880 cm^{-1} , Hauptabsorption bei 1400 cm^{-1}), wobei die Bandenlage für ein Ca-Fe-Carbonat (**Ankerit**) spricht. Als Ursache für die Absorption bei 1508 cm^{-1} werden **basische Schwermetallcarbonate** (Hydroxycarbonate) vermutet.

Eine starke Absorption zwischen 800 und 1200 cm^{-1} kann auf Si-O-Bindungen eines schlecht kristallinen Silicates zurückgeführt werden. An die eisenhaltige Grundmasse gebundene Kieselsäure und Zementgel kommen dafür in Betracht.

Weitere Rückschlüsse auf **Phasenübergänge** bei der Probentrocknung wurden anhand der Untersuchungen der Schlammprobe E1 (Frischschlamm der GWRA Schwarze Pumpe) und der Schlammprobe H1 (Altschlamm aus dem Tagebausee Spreetal-NO) gezogen (UHLMANN & GRÖSCHKE 2002).

Das wässrige Eluat der Schlammprobe H1 wurde eingedampft und mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Der Trockenrückstand enthielt **Bassanit** $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$. Dieses Halbhydrat ist das Ergebnis der Teilentwässerung von **Gips** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$, der bei fortschreitender Konzentrationserhöhung im Eluat primär ausfällt. Im Trockenrückstand des wässrigen Eluates der Schlammprobe E1 wurde mit FTIR-Spektroskopie neben Calciumsulfat auch **Calcit** nachgewiesen.

Im Thermogramm der Probe H1 zeigte sich ein Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum bei 145 °C. Dieser endotherme Effekt wird auf die Abgabe adsorbierten Wassers des Ferrihydrit zurückgeführt. Der exotherme DTA-Effekt bei 330 °C kennzeichnet die Umwandlung von Ferrihydrit zu **Hämatit**.

Informationen zu den salinitätsbedingten Festphasen in getrockneten Schlämmen lassen sich indirekt aus der Massebilanz der im Schlammwasser gelösten Salze im Vergleich zum analytisch ermittelten **Filtrattrockenrückstand** gewinnen. Diese Betrachtungen wurden anhand der Proben A, B und C durchgeführt.

Die Berechnung des Ionenbilanzfehlers der Schlammwasserfiltrate mit dem Programm PHREEQC ergab für die Probe A einen Wert von IBF = +0,6 %. Der Ausgleich des Ionenbilanzfehlers wurde über Sulfat (gemessen: 996 mg/l, berechnet: 1005 mg/l) vorgenommen. Die Ionenbilanz der Proben B und C war ausgeglichen.

Es wurde davon ausgegangen, dass Natrium als Halit NaCl ausfällt. Das restliche Chlorid wurde als Sylvin KCl und das danach verbleibende Kalium als wasserfreies Sulfat berechnet. Ammonium, Strontium und Magnesium wurden ebenfalls als Sulfate betrachtet. Das restliche

Sulfat ging als Gips in die Rechnung ein. Anschließend wurde das verbliebene Calcium als Carbonat bilanziert. Gelöster organischer Kohlenstoff ist als CH_2O berechnet worden und Kieselsäure als H_4SiO_4 . Spurenelemente wurden vernachlässigt.

Mit diesem Berechnungsschema wird die Reihenfolge konkurrierender Salzbildung bei fortschreitender Eindunstung nach SEIM & TISCHENDORF (1990)

Carbonate → Gips → Natriumchlorid → Kalium- und Magnesiumchloride und -sulfate

nicht in Frage gestellt. Das Verfahren erlaubt vielmehr eine Abschätzung der CO_2 -Entgasung bei der Trocknung.

Die Anpassung der berechneten Salzgehalte an die analytisch ermittelten Filtrattrockenrückstände der Schlammwässer erfolgte im ersten Schritt durch die Annahme von Bassanit anstelle von Gips und im zweiten Schritt durch den Ansatz von Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ für Hexahydrit (Anl. 37).

Aus den Massebilanzen wird die Dominanz der Carbonate, Sulfate und Chloride in den Trockenrückständen der Schlammwässer deutlich. Unter Annahme hydratisierter Festphasen ergibt sich bei allen drei Proben eine größere Salzmenge als beim Eindampfen tatsächlich ausfällt und als Filtrattrockenrückstand gemessen wird. Eine gute Anpassung der salinitätsbedingten Modell-Festphasen an die gemessenen Filtrattrockenrückstände ist durch die **Option Bassanit** in Kombination mit **Hexahydrit** oder **Kieserit** möglich.

Der Verlust von Hydrogencarbonat beim Trocknungsprozess durch Ausgasung von CO_2 ergibt sich aus dieser Bilanzierung bei allen drei Proben recht einheitlich zu 51 ... 57 %.

5.2.4 Untersuchungen zur Eisenhydroxidschlammeinleitung in Tagebauseen

Die Einleitung von Eisenhydroxidschlamm der GWRA Schwarze Pumpe in den Tagebausee Spreetal-NO wurde im April 1998 aufgenommen. Seitdem wurden jährlich rund 1 Mio. m^3 EHS eingeleitet. Zum Zeitpunkt der Probenahme im Juli 2003 befand sich die Schlammoberfläche 31 m unter dem Seewasserspiegel. Die Mächtigkeit des Schlammkörpers im Bereich der Einleitstelle betrug rund 10 m. Das Alter der aus 36 m (Probe H2), 38 m (Probe H3) und 40 m Tiefe (Probe H4) entnommenen Schlammproben wurde mit rund 1 Jahr (Probe H2), 2 bis 3 Jahren (Probe H3) bzw. 4 bis 5 Jahren (Probe H4) eingeschätzt.

Der Altschlamm war durch eine ausgeprägte vertikale Zonierung gekennzeichnet. Mit zunehmender Tiefe stieg der Feststoffgehalt und änderte sich die chemische Zusammensetzung. Die Proben H2, H3 und H4 wiesen Trockenrückstände von 2,6 Ma.-% oS, 10,4 Ma.-% oS bzw. 13,4 Ma.-% oS auf. Der Eisengehalt verringerte sich von 31 Ma.-% TR_{oS} in 36 m Tiefe auf 13 Ma.-% TR_{oS} im Basisbereich des Schlammkörpers, während die Siliciumkonzentration eine gegenläufige Tendenz aufwies (Abb. 64). Sie stieg von 6 Ma.-% TR_{oS} auf 17 Ma.-% TR_{oS} . Schwefel war in der Probe aus 36 m mit 0,8 Ma.-% TR_{oS} enthalten und in den Proben H3 und H4 mit 0,5 Ma.-% TR_{oS} . Die Calciumkonzentration lag im Basisbereich mit 4,5 Ma.-% TR_{oS} etwas höher als bei 38 und 36 m.

Zur Vergleichbarkeit von Frisch- und Altschlamm wurden die Analysenergebnisse der teil-entwässerten Probe E1 ($\text{TR} = 5,50 \text{ Ma.-%}$) auf den Trockenrückstand der Analysenvorlage

der Probe H2 (TR = 2,78 Ma.-%) mit Hilfe der Gleichungen (122) und (129) umgerechnet.

Aus der Gegenüberstellung der Proben wird deutlich, dass die chemische Zusammensetzung des oberen Bereiches des Schlammkörpers im See dem Frischschlamm sehr ähnlich ist (Abb. 64). Die festgestellten Unterschiede können im Wesentlichen auf die Reaktion des eingeleiteten Frischschlammes mit dem zum Zeitpunkt der Probenahme noch schwach sauren Seewasser zurückgeführt werden. Im Juli 2003 wurde im Hypolimnion, d. h. im Tiefenniveau der Rohrmündung, ein pH-Wert von 5,5 gemessen.

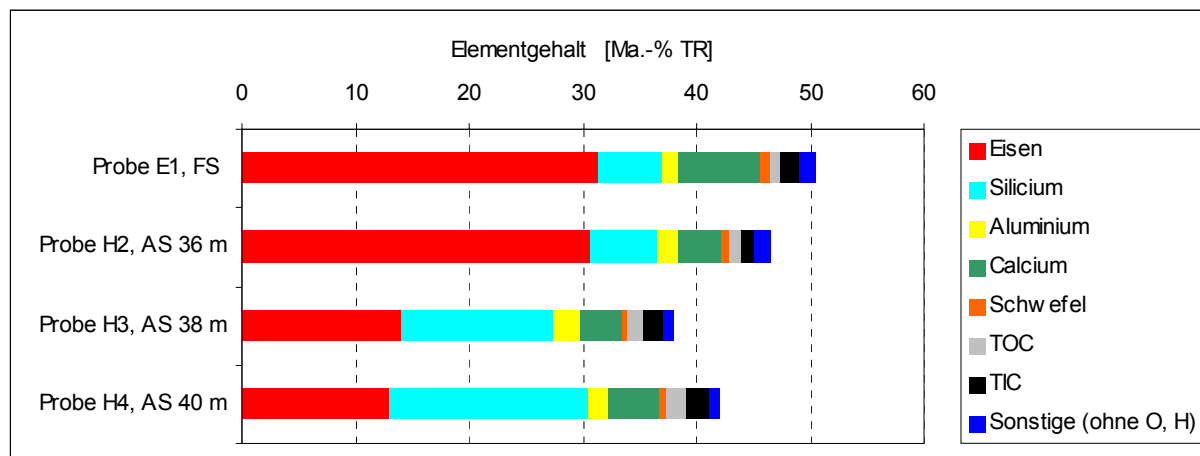


Abb. 64: Zusammensetzung von Frisch- und Altschlämmen der GWRA Schwarze Pumpe

Der Rückgang der Calciumkonzentration von 7,2 Ma.-% in der Probe E1 auf 3,8 Ma.-% in der Probe H2 ist signifikant. Er wird von einer prozentual nicht ganz so starken Verringerung des TIC-Wertes von 1,6 Ma.-% auf 1,1 Ma.-% begleitet. Diese Analysenergebnisse zeigen, dass zwei Prozesse parallel ablaufen. Neben der Lösung von Calcit wird Calcium auch durch Verdrängung von den Oberflächenplätzen der Eisenhydroxide frei. Die Mobilisierung von Magnesium (0,84 Ma.-% in der Probe E1, 0,54 Ma.-% in der Probe H2) kann ebenfalls auf Austauschprozesse zurückgeführt werden. Damit wird alkalische Pufferkapazität der Eisenhydroxidschlämme im sauren Tagebausee wirksam. Zur Anhebung des pH-Wertes im See trägt zusätzlich das Schlammwasser mit $K_{S4,3} \approx 0,9$ mmol/l bei. In UHLMANN et al. (2004) wurde die Bedeutung der Einspülung von EHS für die chemische Neutralisation des Tagebausees Spreetal-NO dargestellt.

Das hohe Säurepuffervermögen des EHS ($K_{S4,3} \approx 20 \dots 40$ mmol/l), der hohe Volumenstrom (≈ 30 l/s), der begrenzte Reaktionsraum im Bereich der Einleitstelle und die schnelle Sedimentation führen dazu, dass die Pufferkapazität nicht vollständig aufgebraucht wird. Der Vergleich der Probe E1 mit der Probe H1 hat gezeigt, dass die Säurekapazität bei der Einspülung von $K_{S4,3} = 3,7$ mmol/g TR auf $K_{S4,3} = 1,1$ mmol/g TR zurückgegangen ist und damit zu rund 70 % wirksam wurde.

Die aus der Restpufferkapazität des EHS resultierende Stabilisierung hoher pH-Werte im Bereich der Einleitstelle (Abb. 65) und im Schlammkörper führen zur Festlegung bergbaubürtiger Inhaltsstoffe des Seewassers am EHS. Das wird am Anstieg der Gehalte von Mangan (E1: 0,36 Ma.-%, H2: 0,48 Ma.-%), Zink (E1: 0,10 Ma.-%, H2: 0,15 Ma.-%), Nickel

(E1: 0,04 Ma.-%, H2: 0,05 Ma.-%), Cobalt (E1: 0,034 Ma.-%, H2: 0,045 Ma.-%) und Arsen (E1: 0,003 Ma.-%, H2: 0,008 Ma.-%) deutlich.

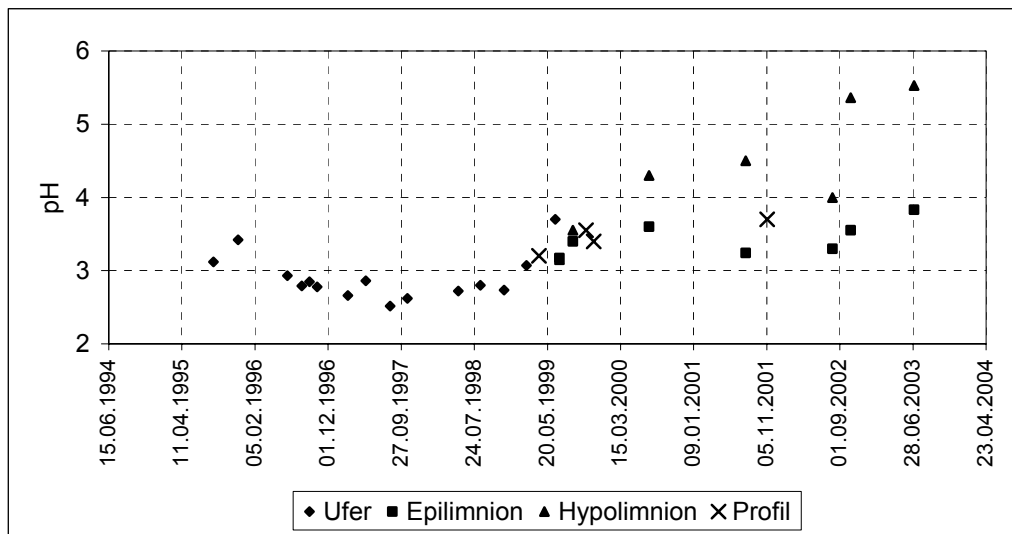


Abb. 65: Entwicklung des pH-Wertes im Tagebausee Spreetal-NO
Die EHS-Einleitung stabilisiert den pH-Wert im Hypolimnion.

Der eingeleitete Schlamm zeichnet sich durch ein hohes Phosphorbindungsvermögen aus (E1: < 0,001 Ma.-%, H2: 0,026 Ma.-%). Die Schwefelkonzentration verändert sich kaum (E1: 0,89 Ma.-%, H2: 0,80 Ma.-%), da die Komplexbildung der Eisenhydroxide mit Sulfat unter den gegebenen pH-Verhältnissen limitiert ist.

Der Konzentrationsanstieg von Aluminium (E1: 1,4 Ma.-%, H2: 1,7 Ma.-%) und Silicium (E1: 5,6 Ma.-%, H2: 6,1 Ma.-%) kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Neben der Bindung von Aluminium und Kieselsäure aus dem Seewasser in Form von Oberflächenkomplexen spielt der Eintrag von Silicaten aus den Böschungen und von den Kippen eine Rolle. Im oberen Bereich des Schlammkörpers, der sich durch einen geringen Feststoffgehalt auszeichnet, können Partikel kaum zurückgehalten werden. Größere Mineralkörner reichern sich in tieferen Zonen des Schlammkörpers an. Das führt zu einem deutlichen Anstieg der Siliciumkonzentration im unteren Teil (vgl. Abb. 64). Eine weitere Ursache für den höheren Anteil klastischen Materials im Basisbereich sind die intensiveren Sedimentumlagerungen an den Kippenböschungen in der Anfangsphase des Wasserspiegelanstiegs im Tagebausee und die immer größer werdende Entfernung der Uferböschungen vom Schlammkörper.

Die gravitative Separation der klastischen Fremdminerale hat einen erheblichen Rückgang der Konzentration an Eisen und der mit den Eisenhydroxiden assoziierten Elemente zur Folge (Verdünnungseffekt). Eingetragene Organik (z. B. Blätter und kohlige Partikel) konzentriert sich ebenfalls in den tieferen Schlammschichten. Der TOC-Wert steigt von 1,0 Ma.-% TR in der Probe H2 auf 1,9 Ma.-% TR in der Probe H4.

Die Zunahme des Anteils von Fremdstoffen in den tieferen Schlammschichten und die gleichzeitige Zunahme der Korndurchmesser wird anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen deutlich (Abb. 66).

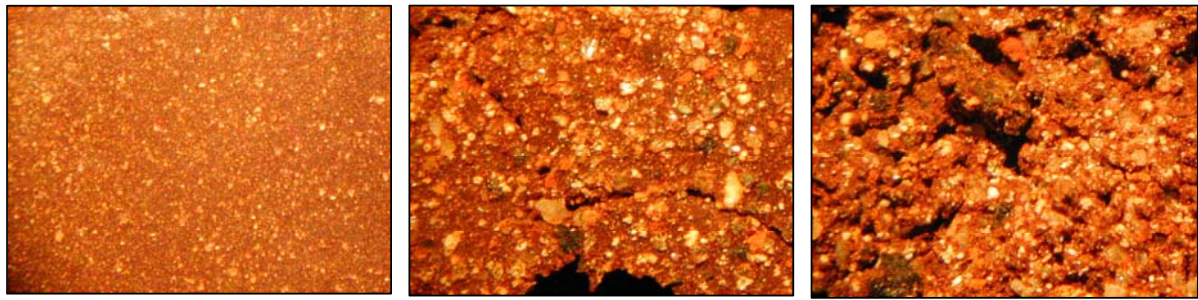


Abb. 66: Lichtmikroskopische Aufnahmen getrockneter Schlammproben aus dem Tagebausee Spreetal-NO (Bildbreite jeweils 4 mm)

links: Probe H2 aus 36 m Tiefe

mitte: Probe H3 aus 38 m Tiefe

rechts: Probe H4 aus 40 m Tiefe

Die REM-Aufnahmen zeigen eine kryptokristalline, dichte und homogene Grundmasse in allen drei Proben (Abb. 67). Sie wird von **Eisenhydroxiden** (Ferrihydrit/Goethit) gebildet, die immer erhebliche Mengen Silicium und Aluminium enthalten. Aus den EDX-Mappings (Anl. 38 und Abb. 67) wird deutlich, dass diese Elemente gleichmäßig in der Grundmasse verteilt sind. Das Stoffmengenverhältnis Fe/Si liegt zwischen 2,6 bis 3,5 und das Verhältnis Fe/Al zwischen 5 und 10. Einsprenglinge von Eisenhydroxid (Goethit ?) sind massiv oder schwammig ausgebildet und ärmer an Silicium und Aluminium.

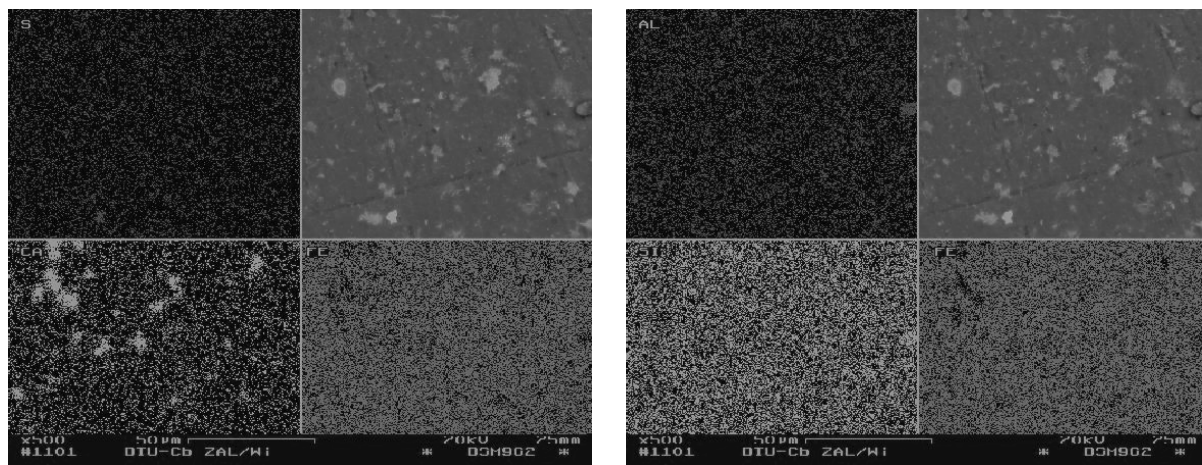


Abb. 67: EDX-Mapping (links: S, Ca, Fe; rechts: Al, Si, Fe) der Probe H2 (Ausschnitt a)
Aluminium und Silicium sind gleichmäßig in den Eisenhydroxiden verteilt. Einsprenglinge in der Grundmasse werden von Eisenhydroxiden und Calcit gebildet. Nur vereinzelt treten aluminiumhaltige Silicate (rechter Bildrand, halbe Höhe) auf.

In der Probe H2 wurden vereinzelt **Mn-Mg-Mineraie** (Anl. 39 und Anl. 40; Probe H2 a spot 3 und H2 b spot 10) nachgewiesen. Die Identifikation als Oxide oder Carbonate war mit REM/EDX nicht möglich.

Calcit tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Rundliche, massive Körner dieses Minerals finden sich in allen drei Proben. Ihr Durchmesser beträgt meist 5 ... 20 µm, kann aber bis etwa 100 µm erreichen. Schwammige Calcit-Aggregate (H3 b spot 5) sind seltener. Beide Formen werden mit dem EHS eingetragen. Es handelt sich dabei um primären und sekundären Calcit.

Im mittleren und verstärkt im unteren Teil des Schlammkörpers treten Calcitkrusten auf. Sie ummanteln Silicatminerale und organikhaltige Partikel. Die enge Assoziation mit Silicaten spricht für eine Neubildung im Schlammkörper (tertiäre Festphase). Als Kristallisationskerne treten natürliche klastische Minerale wie Mg-Silicate (H4 a spot 10), Ca-Mg-Silicate (H4 a spot 13), Tonminerale (H3 a spot 7) auf. Wahrscheinlich spielen auch Zementminerale eine Rolle (H4 c spot 2). Bei der reinen silicatischen Phase (H4 d spot 4) könnte es sich um ein eingetragenes Quarzkorn aber auch um amorphe Kieselsäure als Produkt der Carbonatisierung von CSH-Phasen handeln (Abb. 68). Die Calcitkruste (H4 d spot 8) um organisches Material (H4 d spot 7) kann auf Carbonatisierung infolge Respiration organischer Substanz zurückgeführt werden. Das in dieser Paragenese auftretende Fe-Ca-Mineral (H4 d spot 7) scheint Ankerit zu sein.

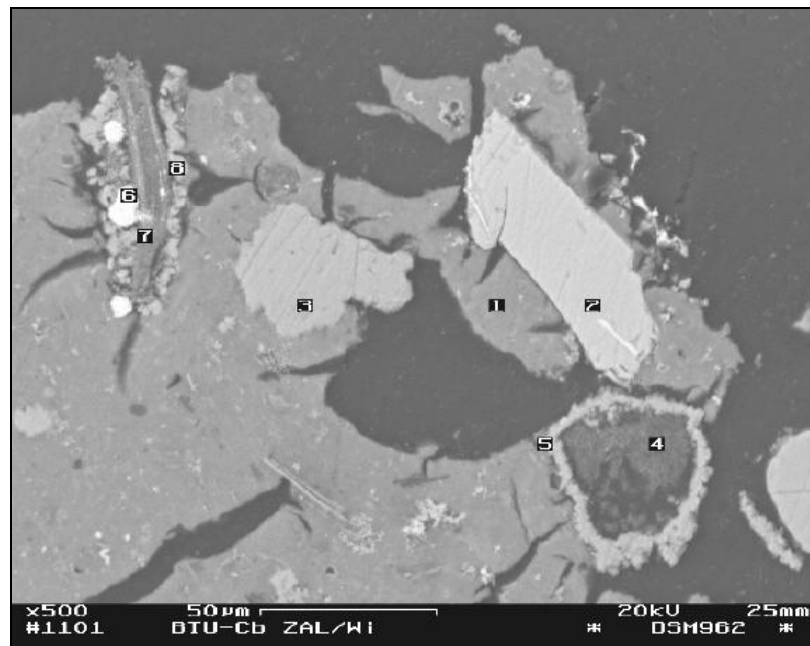


Abb. 68: REM-Aufnahme der Probe H4 (Ausschnitt d) im BSE-Modus

Im kryptokristallinen Ferrihydrit/Goethit (1) sind Körner von primärem Calcit (3) und eines in den Schlammkörper eingetragenen Ca-Al-Silicates (2) enthalten. Um den Silicatkerne (4) und die eisenreiche Organik (7) haben sich durch Carbonatisierung im Schlammkörper Calcitkrusten (5 und 8) und Ankerit (6) gebildet.

Es ist davon auszugehen, dass die gravitative Separation der mit dem EHS eingetragenen Carbonate mit zum Anstieg der Calcitkonzentration im Schlammkörper zur Basis hin beiträgt. Dieser Anstieg wird durch die Erhöhung des TIC-Wertes von 1,1 Ma.-% TR in 36 m Tiefe auf 2,0 Ma.-% TR in 40 m Tiefe widerspiegelt. Als bedeutsamer wird jedoch die Neubildung von Calcit angesehen. Die Carbonatisierung findet beim Abbau organischer Substanz im Schlammkörper und der Wechselwirkung des Schlammes mit dem zuströmenden, an CO₂ reichen Grundwasser statt.

Die **klastischen Komponenten** stammen aus den Seeböschungen und von den Kippen. Die Körner sind oft gerundet und erreichen Sandkorngröße. Es wurden Quarz, Gerüstsilicate wie Mikroklin (H3 b spot 4) und Albit (H3 b spot 5), Tonminerale (H3 a spot 7) identifiziert. Zusammen mit kohligem Material werden auch Eisendisulfide (Pyrit, Markasit) eingeschwemmt (H4 a spot 7).

5.3 Ergebnisse und Interpretation der pH-stat- und Titrationsversuche

5.3.1 pH-stat Versuche

Die pH-stat-Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Verhalten der Schlämme im sauren Milieu zu charakterisieren. Aus den Messergebnissen zur pH-abhängigen Freisetzung und Festlegung von Schlamminhaltsstoffen lassen sich einerseits Rückschlüsse auf die Bindungsform der Elemente ziehen und andererseits Aussagen zum Verhalten bei Einleitung der Schlämme in saure Tagebauseen ableiten.

Das pH-abhängige Verhalten von Schlamminhaltsstoffen (Fe, Al, Mn, Si, Ca, Mg, Sr, Na, K, S, As, Co, Ni, Zn) wird exemplarisch an den Proben A und C diskutiert. In diesem Zusammenhang relevante Prozesse sind die Komplexbildung der Oberflächen der Eisenhydroxide mit Anionen und Kationen sowie die Lösung von festen Phasen, insbesondere von Calcit und Ferrihydrit/Goethit. Bei flüchtigen Komponenten (z. B. CO_2) spielt die Geschwindigkeit des Gasaustausches eine Rolle.

Voraussetzung für die Quantifizierung dieser Prozesse ist die Bestimmung der Masseanteile der Schlamminhaltsstoffe am Feststoff m_{miF} (Abschnitt 5.1.3). Im Anschluss daran wurde die spezifische Stoffmengenkonzentration C_{nioS} (Gleichung (142)) im Originalschlamm errechnet.

Die bei den Ziel-pH-Werten im Schlammwasser gemessenen Massekonzentrationen C_{miWmess} sind wegen des Verdünnungseffektes durch die zugegebene Salzsäure weder untereinander noch mit der Ausgangsprobe vergleichbar. Die **Korrektur** auf das vorgelegte Schlammwasservolumen V_{W} erfolgte nach

$$(149) \quad C_{\text{miW}} \approx C_{\text{miWmess}} \cdot \frac{V_{\text{W}} + V_{\text{HCl}}}{V_{\text{W}}},$$

wobei das Schlammwasservolumen V_{W} der Vorlage nach Gleichung (107) bestimmt wurde. Volumenänderungen des Schlammwassers beim pH-stat Versuch durch gelöste Inhaltsstoffe blieben dabei unberücksichtigt.

Aus den korrigierten Massekonzentrationen C_{miW} lassen sich nach den Gleichungen (137) und (141) unter Nutzung des relativen Wasservolumens χ des Originalschlammes auf die Schlammvorlage bezogene Stoffmengenkonzentrationen $C_{\text{niW} \rightarrow \text{oS}}$ der im Schlammwasser gelösten Komponenten für die einzelnen Titrationsschritte berechnen. Ausgehend von der Stoffmengenkonzentration C_{nioS} in der Schlammvorlage kann dann mit Gleichung (142) die feststoffgebundene Stoffmengenkonzentration $C_{\text{niF} \rightarrow \text{oS}}$ für den jeweiligen Inhaltsstoff berechnet werden.

Der feststoffgebundene Anteil FA_i der Schlamminhaltsstoffe am Gesamtgehalt der jeweiligen Komponente im Schlamm bei den im pH-stat Versuch eingestellten pH-Werten ergibt sich aus Gleichung (145). Die entsprechenden Werte für die Proben A und C als Ergebnis der pH-stat Versuche sind in Abb. 69 und Abb. 70 dargestellt.

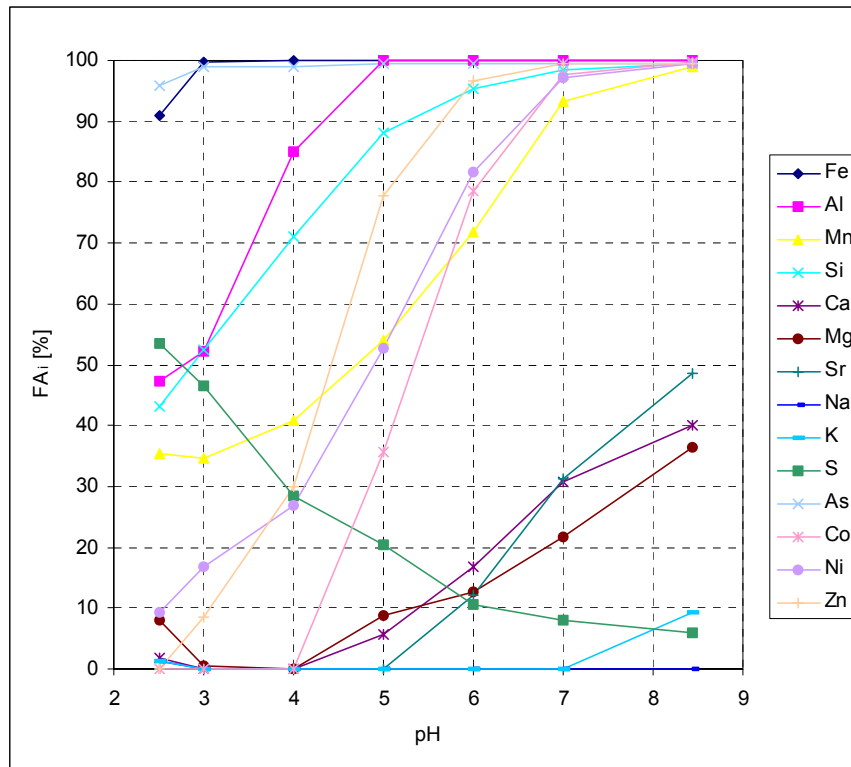


Abb. 69: Änderung des feststoffgebundenen Anteils von Haupt- und Nebenelementen im Originalschlamm der GWRA Pößnitz bei Verringerung des pH-Wertes

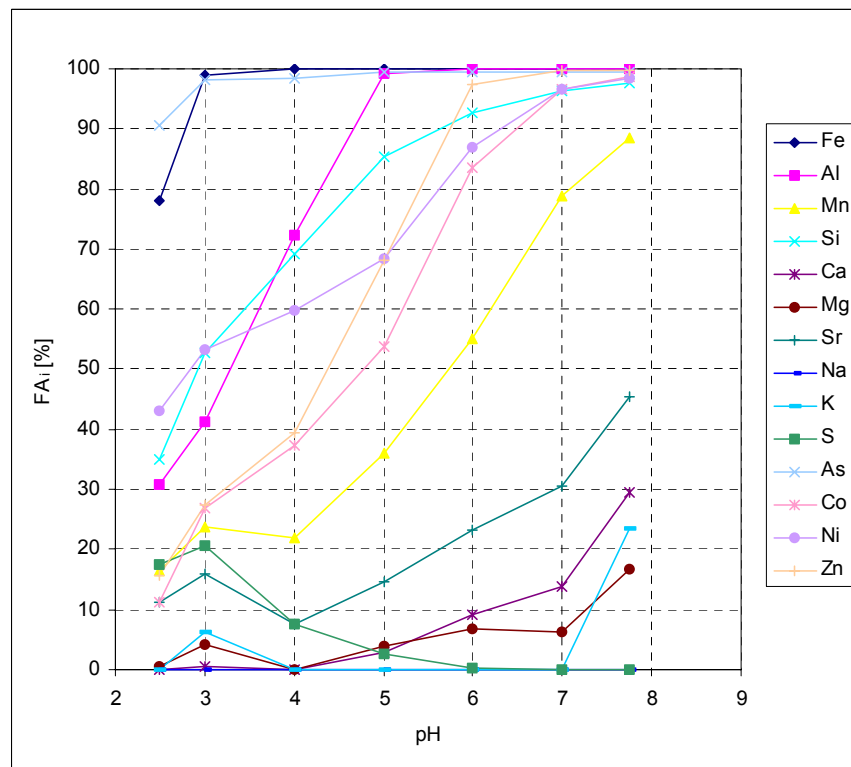


Abb. 70: Änderung des feststoffgebundenen Anteils von Haupt- und Nebenelementen im Originalschlamm der GWRA Rainitz bei Verringerung des pH-Wertes

Alle Proben zeigen ein ähnliches pH-abhängiges Verhalten der jeweiligen Schlamminhaltsstoffe. Schwefel (Sulfat, Hydrogensulfat) wird mit abnehmendem pH-Wert als Oberflächenkomplex an Ferrihydrit/Goethit gebunden. Alle anderen untersuchten Komponenten werden bei steigenden Aktivitäten der Protonen von den Oberflächenplätzen verdrängt und ihr feststoffgebundener Anteil sinkt. Eisen geht erst bei niedrigen pH-Werten aufgrund der Zerstörung der Eisenhydroxide in Lösung. Von der Rücklösung der Eisenminerale sind auch alle anderen Elemente betroffen, die als Gitterbestandteil und Oberflächenkomplex vorliegen. Eine ähnliche, wenn auch prozentual geringere, Freisetzung zeigt Arsen.

Wegen der Überlagerung der Rücklösung von Ferrihydrit/Goethit, aber auch weiterer Festphasen wie Calcit, Silicate etc., und der Bindung bzw. Freisetzung von Schlamminhaltsstoffen an/von den Oberflächen ist die genaue Quantifizierung der einzelnen Prozesse allein anhand der Ergebnisse der pH-stat Versuche nicht möglich. Lösungsansätze diesbezüglich sind ergänzende phasenanalytische Untersuchungen des Feststoffanteils der Schlämme bei den verschiedenen pH-Werten und die modellgestützte Auswertung der Messwerte.

Bei der Interpretation der Daten aus den pH-stat-Versuchen ist zu berücksichtigen, dass jeder Schlamm durch eine spezifische mineralogische und chemische Zusammensetzung geprägt ist. Diese spiegelt sich zwangsläufig in den Versuchen wider, insbesondere in den Stoffmengenverhältnissen der Elemente untereinander. Aus dem Stoffmengenverhältnis von Eisen zu weiteren Haupt- und NebenkompONENTEN der Schlämme lassen sich Rückschlüsse auf deren Bindungsform ziehen.

Eisen liegt bis in den stark sauren Bereich fast ausschließlich feststoffgebunden vor (vgl. Abb. 69 und Abb. 70). Erste Lösungserscheinungen sind ab $\text{pH} \approx 4$ zu beobachten. Eine signifikante Auflösung von Ferrihydrit/Goethit erfolgt bei $\text{pH} \leq 2,5$. Mit der Zerstörung der kristallinen Strukturen geht unter stark sauren Verhältnissen die kongruente Freisetzung der im Kristallgitter eingebauten Elemente sowie der in diesem pH-Bereich an den Eisenhydroxidoberflächen gebundenen Komponenten einher. Zu Letzteren gehören bei den untersuchten Schlämmen die Anionen AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} und HSO_4^- .

Die hohen Sulfatgehalte der Schlammwässer und das weitgehende Fehlen von Sulfatmineralen (Coelestin, Gips, Ettringit etc.) in den Schlämmen finden ihren Ausdruck im geringen feststoffgebundenen Anteil von **Schwefel** im pH-neutralen und schwach alkalischen Bereich. Nach DZOMBAK & MOREL (1990) beginnt die Festlegung von Sulfat an Ferrihydrit bei $\text{pH} \leq 8$. In den untersuchten Schlämmen der GWRA Pößnitz und Rainitz erhöhte sich der feststoffgebundene Anteil von Schwefel in Übereinstimmung mit diesen Modellvorstellungen mit abnehmendem pH-Wert, wobei die Intensität der Bindung bei niedrigen pH-Werten am höchsten war. Im extrem sauren Bereich wurde dadurch die Freisetzung von Sulfat/Hydrogensulfat infolge der Teilauflösung von Ferrihydrit/Goethit überkompensiert (Probe A) bzw. abgeschwächt (Probe C). Die hohen Stoffmengenverhältnisse Fe/S im Feststoffanteil der originalen Schlämme von über 50 (Probe A) bzw. rund 71 (Probe C) verringerten sich auf entsprechende Werte von 5,3 bzw. 7,2 bei $\text{pH} = 2,5$ und erreichten damit die Größenordnung von Schwertmannit (Abb. 71).

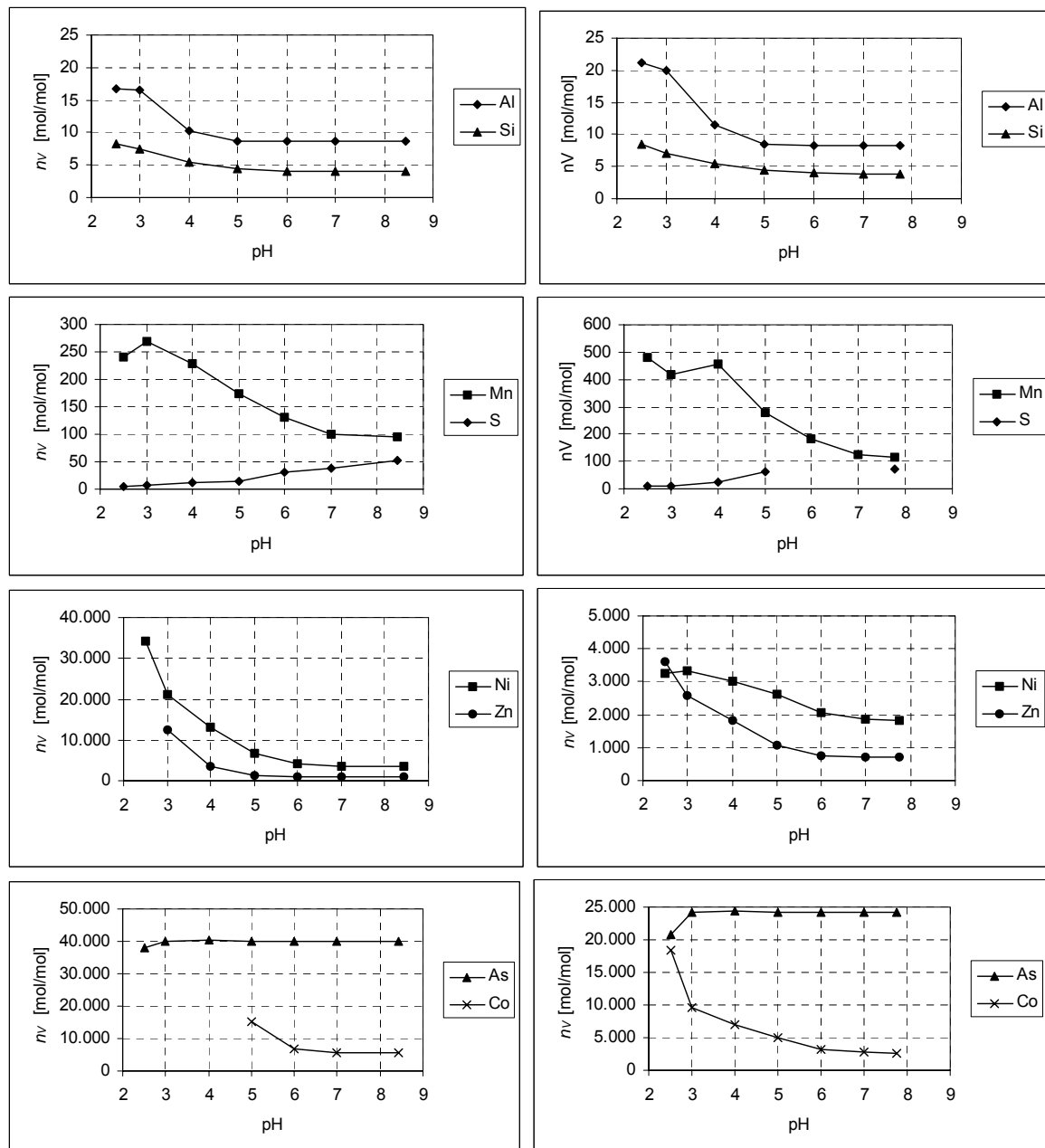


Abb. 71: Stoffmengenverhältnisse von Eisen zu weiteren Schlamminhaltsstoffen im Feststoff der Probe A (links) und Probe C (rechts) bei abnehmendem pH-Wert

In den Originalschlämmen lag **Calcium** zu 60 % bzw. 70 % im Schlammwasser gelöst vor. Der Rest war zu rund zwei Dritteln im Calcit gebunden sowie zu etwa einem Drittel oberflächenkomplexiert am Ferrihydrit/Goethit und in säurelöslichen Festphasen aus den Flockungsmitteln. Die vollständige Lösung von Calcium aus den verschiedenen Bindungsformen erfolgte bis pH = 4.

Magnesium zeigt ein ähnliches pH-abhängiges Verhalten wie Calcium. Die feststoffgebundenen Anteile von 36 % bzw. 17 % gingen über einen weiten pH-Bereich in Lösung. Dominierende Reaktionsmechanismen sind die Freisetzung von Oberflächenplätzen des Ferrihydrit/Goethit sowie möglicherweise die Lösung von magnesiumhaltigem Kutnahorit.

Wie Calcium und Magnesium geht feststoffgebundenes **Strontium** im Bereich von $\text{pH} = 4 \dots 7$ weitgehend in das Schlammwasser über. Die Freisetzung über einen breiten pH-Bereich deutet auf Oberflächenkomplexierung als wichtige Bindungsform hin. Daneben wird Strontium bei der Lösung von Festphasen (Coelestin und möglicherweise Calcit) frei.

In Übereinstimmung mit STUMM & MORGAN (1981) lag das Maximum der Kieselsäurebindung in den untersuchten Schlämmen bei $\text{pH} \approx 8$. Die feststoffgebundenen Anteile von **Silicium** betrugen dabei 99,6 % (Probe A) bzw. 97,7 % (Probe C). Die Freisetzung der Kieselsäure erfolgte im Bereich $\text{pH} \leq 7,5$ bis $\text{pH} = 2,5$ (Abb. 69 und Abb. 70), wobei die Intensität des Prozesses unter $\text{pH} = 5$ deutlich anstieg. Bei $\text{pH} = 3$ betrug der feststoffgebundene Anteil von Silicium in beiden Proben noch 53 %. Knapp die Hälfte des Siliciums der beiden originalen Schlammproben lag demzufolge in bis $\text{pH} = 3$ löslicher Form vor (Anl. 41).

Aus der vollständigen Lösung des feststoffgebundenen Calciums bis $\text{pH} = 4$ folgt gleichzeitig, dass auch das feststoffgebundene flockungsmittelbedingte Silicium bis zu diesem pH freigesetzt wurde. Dessen Masseanteil ergab sich bei den Betrachtungen zur Abschätzung des Flockungsmittelanteils im Feststoff der Schlämme (Abschnitt 5.2.1) zu 0,98 Ma.-% F und 1,04 Ma.-% F in den Proben A bzw. C. Das entspricht in beiden Fällen einem Anteil von rund 19 % am gesamten Siliciumvorrat in den entsprechenden Originalschlämmen. Die Freisetzung von Silicium bis $\text{pH} = 4$ beruht demnach auf zwei grundlegenden Prozessen, der Auflösung von flockungsmittelbedingten Festphasen und der Freisetzung von Oberflächenplätzen der Eisenhydroxide. Im Bereich $\text{pH} = 4 \dots 3$ findet überwiegend eine Zerstörung der Oberflächenkomplexe statt.

Die Rolle des Silicatpuffers im Zusammenhang mit der Auflösung primärer klastischer Silicate wurde aufgrund ihrer geringen Konzentration bei der Auswertung der pH-stat-Versuche vernachlässigt.

Das weiter ansteigende Verhältnis Fe/Si im Feststoffanteil der Schlämme bei Verringerung des pH-Wertes von 3 auf 2,5 zeigt, dass die Abspaltung von Kieselsäure von Oberflächenplätzen bis in den extrem sauren Bereich erfolgt. Sie wird dabei durch die Freisetzung von Kieselsäure infolge der Rücklösung von Ferrihydrit/Goethit überlagert.

Aluminium war vom pH-Bereich der Originalschlämme bis $\text{pH} = 5$ zu rund 100 % im Feststoffanteil der Schlämme gebunden. Das Stoffmengenverhältnis Fe/Al lag dabei mit 8,7 (Probe A) bzw. 8,4 (Probe C) in der gleichen Größenordnung. Freisetzung von Aluminium erfolgte im Bereich $3 \leq \text{pH} < 5$, wobei rund die Hälfte des gesamten Aluminiumgehaltes der Schlämme von den Eisenhydroxidoberflächen in das Schlammwasser übergangen. Von $\text{pH} = 3$ bis $\text{pH} = 2,5$ verringerte sich der feststoffgebundene Aluminiumanteil annähernd proportional zum Eisen, was auf einen hohen Anteil des Aluminiums im Kristallgitter von Ferrihydrit/Goethit hindeutet. Als Ursache für das dabei geringfügig angestiegene Stoffmengenverhältnis Fe/Al bei beiden Proben kommen noch nicht vollständig abgeschlossene Zerstörung der Oberflächenkomplexe sowie die Auflösung aluminiumhaltiger primärer Silicate in Frage. Das Stoffmengenverhältnis von Eisen zu Aluminium auf Gitterplätzen im Ferrihydrit/Goethit ergibt sich zu rund 17 (Probe A) bzw. 22 (Probe C).

In den schwach alkalischen Eisenhydroxidschlämmen liegt **Mangan** vorwiegend festphasengebunden vor. Die Freisetzung setzt bereits bei pH-Werten von $\text{pH} > 7$ ein und ist bei $\text{pH} = 3 \dots 4$ vorerst abgeschlossen. Aus den Messergebnissen konnte der bis $\text{pH} = 3$ lösliche

Anteil am Mangan Gehalt im Originalschlamm mit rund 65 % in beiden Proben quantifiziert werden. Aufgrund der annähernd gleichen Stoffmengenverhältnisse von $\text{Fe/Mn} \approx 100$ im Ferrihydrit/Goethit und im Feststoff insgesamt kann diese Rücklösung im Wesentlichen auf die Freisetzung oberflächenkomplexierten Mangans zurückgeführt werden. Diese Reaktion wird durch die Auflösung manganhaltiger Carbonate (Kutnahorit) überlagert.

Etwa ein Viertel bis ein Drittel des Mangans ist nicht an die Oberflächen der Eisenhydroxide gebunden sondern tritt bis $\text{pH} = 3$ als unlöslicher Festphasenbestandteil in Erscheinung. Die im stark und extrem sauren Bereich etwa gleichbleibenden Stoffmengenverhältnisse Eisen/Mangan zeigen an, dass es sich dabei um Gitterbestandteile im Ferrihydrit/Goethit handelt.

Aufgrund der geringen Feststoffgehalte bei gleichzeitig sehr niedrigen Konzentrationen im Feststoffanteil liegen **Kalium** und **Natrium** in den Schlämmen über den gesamten pH-Bereich fast ausschließlich gelöst vor. Größere feststoffgebundene Anteile von Kalium werden v. a. auf die Flockungsmittel zurückgeführt.

Arsen lag in den originalen Schlämmen der untersuchten GWRA bei $\text{pH} \approx 8$ zu rund 100 % feststoffgebunden vor und wurde bis in den stark pH sauren Bereich nicht mobil. Erst unter extrem sauren Verhältnissen stieg die Konzentration von Arsenat im Schlammwasser an. Unter diesen Bedingungen zeigten die Schlammchargen bei $\text{pH} = 2,5$ eine Verringerung des Stoffmengenverhältnisses Fe/As im Feststoff (Abb. 71).

Die unterschiedliche Freisetzungsrates im Vergleich zu Eisen lässt verschiedene Deutungen hinsichtlich der Bindungsform von Arsen im Eisenhydroxidschlamm zu. Zum einen könnte Arsen separate Festphasen bilden. Die phasenanalytischen Untersuchungen haben jedoch keinerlei Hinweise auf solche Minerale geliefert. Aufgrund der geringen Konzentration von Arsen und der damit verbundenen Probleme beim Nachweis von Festphasen, die nur in Spuren in der Grundmasse enthalten sind, können solche Verbindungen jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Zwei weitere Möglichkeiten sind der Einbau von Arsen in die Kristallgitter der Eisenhydroxide und die Bindung des Anions AsO_4^{3-} in Form von Oberflächenkomplexen. Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann diese Frage nicht endgültig geklärt werden. In Analogie zu anderen Schlamminhaltsstoffen muss davon ausgegangen werden, dass Arsen sowohl als Gitterbestandteil als auch als Oberflächenkomplex auftritt.

In allen drei Fällen würde die Freisetzung von Arsenat bei $\text{pH} \leq 2,5$ darauf schließen lassen, dass das Bindungsvermögen der Eisenhydroxide für Arsenat in Form von Oberflächenkomplexen unter diesen Bedingungen begrenzt ist.

Cobalt, **Nickel** und **Zink** treten in den originalen Schlämmen bei $\text{pH} \approx 8$ nahezu vollständig feststoffgebunden auf. Die ausgeprägten Freisetzungskurven bei abnehmendem pH sind Ausdruck einer dominierenden Bindung der Metallkationen an den Eisenhydroxidoberflächen. Bis $\text{pH} = 3$ wurde in der Probe A Cobalt vollständig, Zink zu über 90 % und Nickel zu 83 % desorbiert und in die wässrige Phase überführt. In der Probe C betrug bei $\text{pH} = 3$ der feststoffgebundene Anteil von Cobalt immerhin noch 27 %, Nickel 53 % und Zink 28 %.

Der deutliche, im Vergleich zu Eisen überproportionale, Rückgang der feststoffgebundenen Anteile von pH = 3 zu pH = 2,5 zeigt, dass die Freisetzung dieser Elemente aus Oberflächenkomplexen bis in den extrem pH sauren Bereich stattfindet. Gleichzeitig ist es ein Hinweis auf den Einbau dieser Schwermetalle in die Kristallstruktur von Ferrihydrit/Goethit und ihre Freisetzung bei deren Rücklösung. Aus den Messergebnissen folgt weiterhin, dass die als Oberflächenkomplex gebundenen bzw. in die Eisenhydroxide eingebauten Anteile von Cobalt, Nickel und Zink schlammsspezifisch sind. In der Probe A sind bei geringeren Schwermetallgehalten diese Elemente überwiegend an den Oberflächen der Eisenhydroxide gebunden, während bei erhöhten Schwermetallgehalten der Probe C der gittergebundene Anteil eine relevante Größenordnung annimmt.

Die für die Eisenhydroxidschlämme der GWRA Pößnitz und Rainitz analytisch ermittelten Freisetzungskurven von Cobalt, Nickel und Zink verlaufen im Vergleich zu den in SIGG & STUMM (1996) berechneten Kurven (vgl. Abb. 16) deutlich flacher. Ihr Übergang ins Schlammwasser findet bis pH ≤ 3 statt, wo dieser Prozess durch die Rücklösung der Eisenminerale überlagert wird. Der Konzentrationsanstieg von Cobalt und Nickel im Schlammwasser setzt bereits bei pH ≈ 7 ein, während Zink unter pH ≤ 6 rückgelöst wird.

Diese Untersuchungen belegen unabhängig von anderen Versuchen, dass sowohl der diadoche Einbau in die Kristallgitter der Eisenhydroxide als auch die Festlegung an deren Oberflächen für Aluminium, Silicium, Mangan und Schwermetalle relevante Bindungsformen sind.

5.3.2 Titrationsversuche

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Titrationsversuche mit EHS der GWRA Pößnitz (Probe A), Lichterfeld (Probe B) und Rainitz (Probe C) durchgeführt. Für Aussagen zur Kinetik der Pufferprozesse sind jeder Schlammcharge Salzsäure in zwei Geschwindigkeiten zugegeben worden.

Die Titrationskurven zeigen ein unterschiedlich hohes Säurepuffervermögen der EHS aus verschiedenen GWRA, das wesentlich vom **Feststoffgehalt** der Schlämme abhängt (Abb. 72). Gleichzeitig wird deutlich, dass der Säureverbrauch über den Bereich von pH ≈ 8 bis pH ≈ 3 **ohne größere Unstetigkeiten** verläuft. Ein ausgeprägtes Pufferplateau, das v. a. auf die Lösung von Ferrihydrit/Goethit zurückzuführen ist, bildet sich im extrem sauren Bereich heraus. Der Beitrag des **Carbonatpuffers** an der Säurepufferkapazität der Eisenhydroxidschlämme ist erheblich.

Die relativ hohen Calcitkonzentrationen von 0,41 g/l oS bzw. 0,22 g/l oS in den Proben der GWRA Pößnitz und Rainitz spiegeln sich in den entsprechenden Titrationskurven nicht in typischen Pufferplateaus wider. Lediglich der carbonatreiche Schlamm der GWRA Lichterfeld mit 24,0 Ma.-% Calcit im Feststoff, jedoch nur 0,07 g Calcit pro Liter Originalschlamm, deutet bei der Langsamtitration ein solches an. Das lässt den Schluss zu, dass u. a. das **Mengenverhältnis** der Eisenhydroxide zu Calcit die Ausprägung eines Carbonatpufferplateaus beeinflusst. Bei hohen relativen Gehalten an Eisenhydroxiden wird der Puffereffekt durch die Carbonatlösung von der Oberflächenkomplexierung **maskiert**.

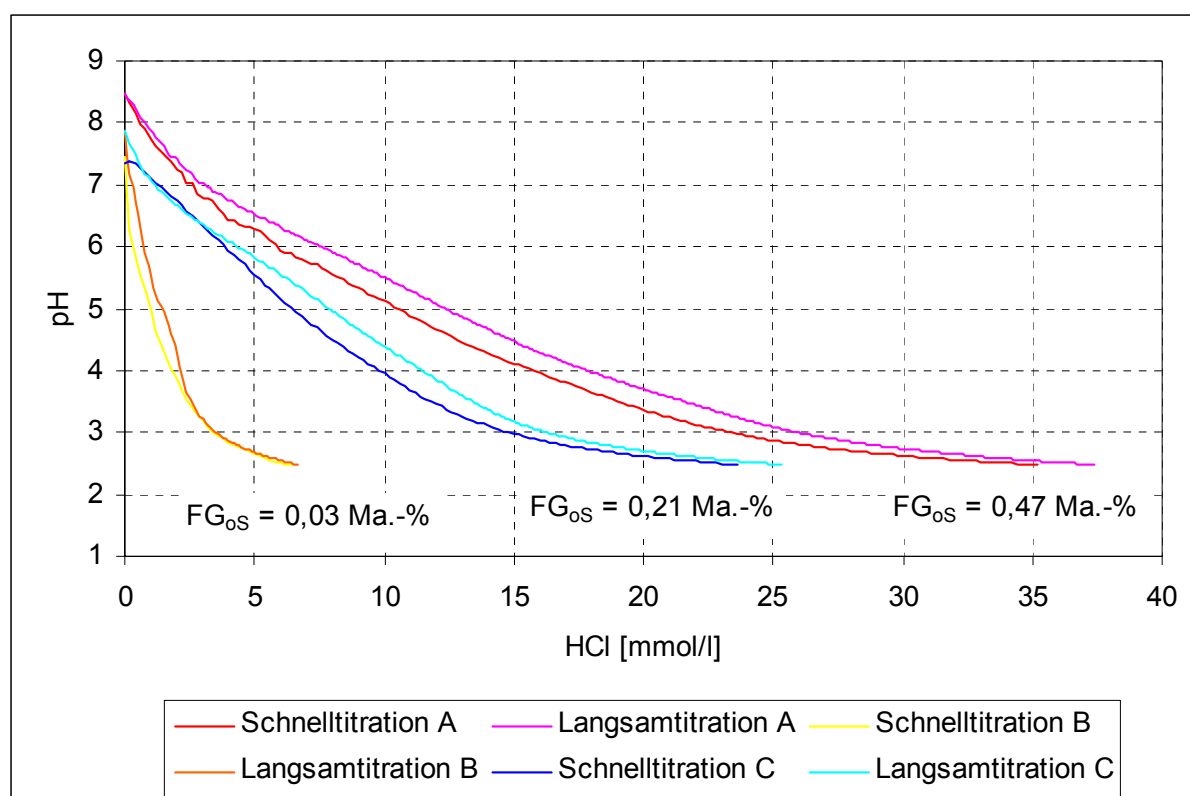


Abb. 72: Titrationskurven der Eisenhydroxidschlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitza

Die Carbonatpufferung wird bei Bildung der ersten Ableitung der Titrationskurven, der **Pufferintensität** PI, sichtbar. Die Proben A und C zeigten bei der Langsamtitrations (IT) einen breiten, flachen Pufferbereich mit einem schwach ausgeprägten Maximum bei $\text{pH} \approx 6$. Die Carbonatlösung erfolgt über etwa 2 pH-Einheiten mit wenig veränderlicher Intensität (Abb. 73). Sowohl bei den pH-stat-Versuchen als auch bei der Langsamtitrations wurde der **Carbonatpuffer** bis $\text{pH} \approx 4$ **überwunden**. Aus dem Zusammenlaufen der Titrationskurven nach der Carbonatlösung folgt, dass auch bei der Schnelltitrations (ST) diese Reaktion weitgehend zum Abschluss kommt.

Die Pufferintensität (in Anlehnung an SIGG & STUMM 1996)

$$(150) \quad \text{PI} = \frac{-d C_{n\text{HCl}}}{d \text{pH}}$$

zeigt bei der Langsamtitrations der Probe B ein lokales Maximum bei $\text{pH} \approx 4,9$. Bei der Schnelltitrations **verschiebt** sich dieses **Maximum** zu $\text{pH} \approx 4,1$. Dieser Effekt spiegelt den Einfluss der Calcitlösekinetik unter den konkreten Versuchsbedingungen wider (Abb. 73). Er tritt auch bei saurer Titration von Carbonatschlamm auf. Der Carbonatschlamm der GWRA Jänschwalde wird durch ein flach verlaufendes Pufferplateau bei $\text{pH} \approx 5,4$ bei der Schnelltitrations bzw. bei $\text{pH} \approx 5,9$ beim pH-stat-Versuch geprägt (Abb. 74).

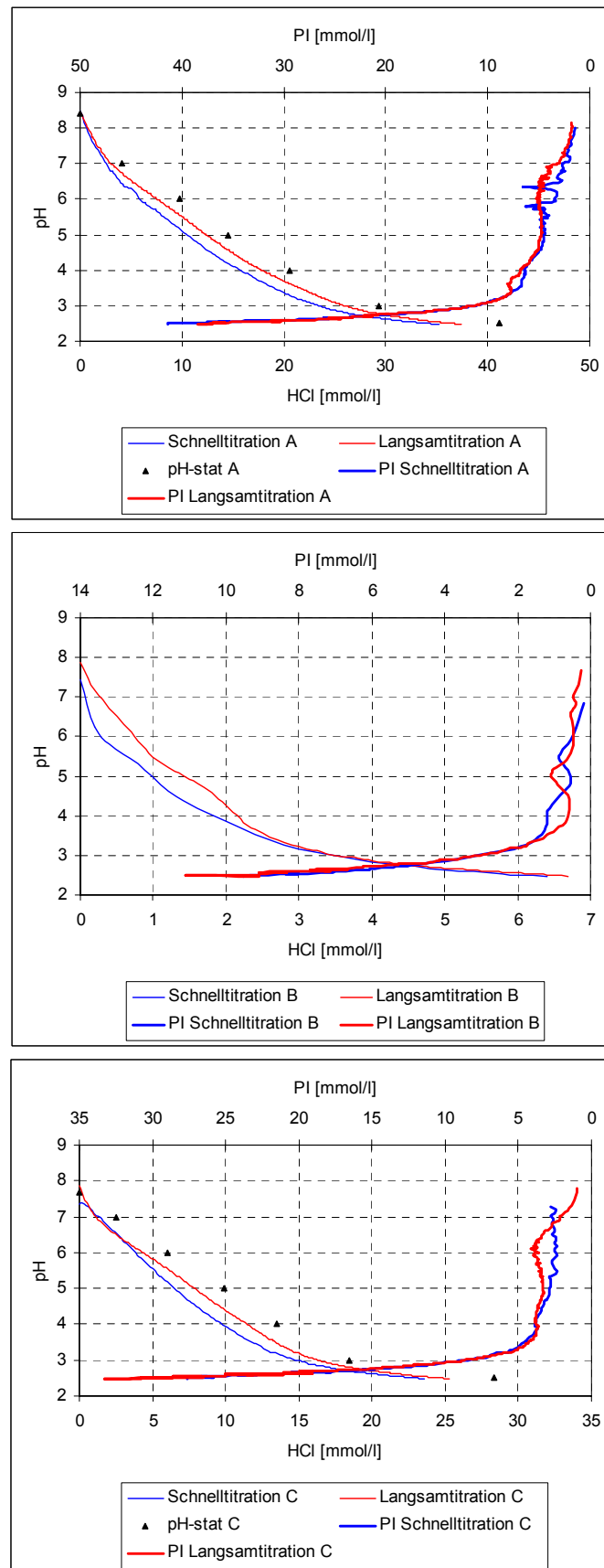


Abb. 73: Säureverbrauch und Pufferintensität bei der kontinuierlichen Titration und den pH-stat-Versuchen der Originalschlämme A, B, C

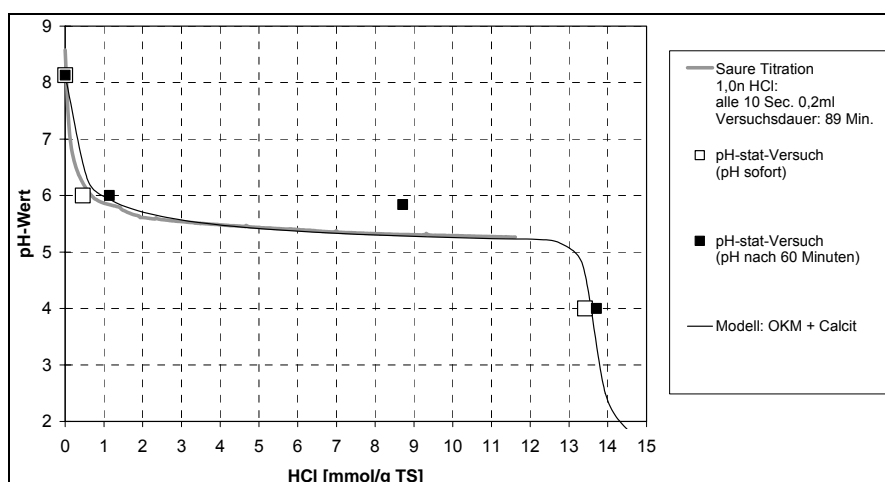


Abb. 74: Titrationskurve des frischen Carbonatschlammes aus der GWRA Jänschwalde (aus UHLMANN et al. 2004)

Der wenig versetzte und annähernd parallele Verlauf der Titrationskurven (IT, sT, pH-stat) unterstreicht den untergeordneten Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Säureverbrauch zum Einstellen eines bestimmten pH-Wertes liegt unter den verschiedenen Versuchsbedingungen in einer ähnlichen Größenordnung. Die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird bei den pH-stat-Versuchen im Säureverbrauch nach Erreichen des Ziel-pH-Wertes deutlich (Abb. 75).

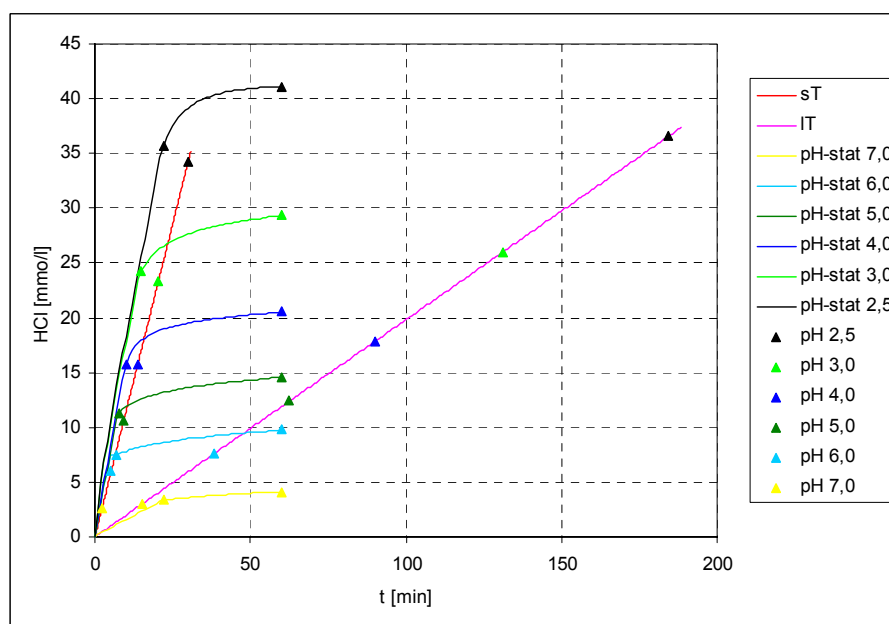


Abb. 75: Einfluss der Titrationsgeschwindigkeit bzw. Reaktionszeit auf den Säureverbrauch bei der Probe A

Die **Maskierung** der Carbonatlösung ist zum einen die Folge der Konkurrenz von Reaktionen im gleichen pH-Bereich und zum anderen resultiert sie aus weiteren Pufferprozessen in angrenzenden pH-Bereichen. Insbesondere die über fast den gesamten pH-Bereich stattfindende Festlegung/Freisetzung vieler Spezies mit unterschiedlichen Komplexstabilitätskonstanten führt dazu, dass bis in den stark sauren Bereich hinein die zutitrierte Säure nahezu vollständig abgepuffert wird (Abb. 76).

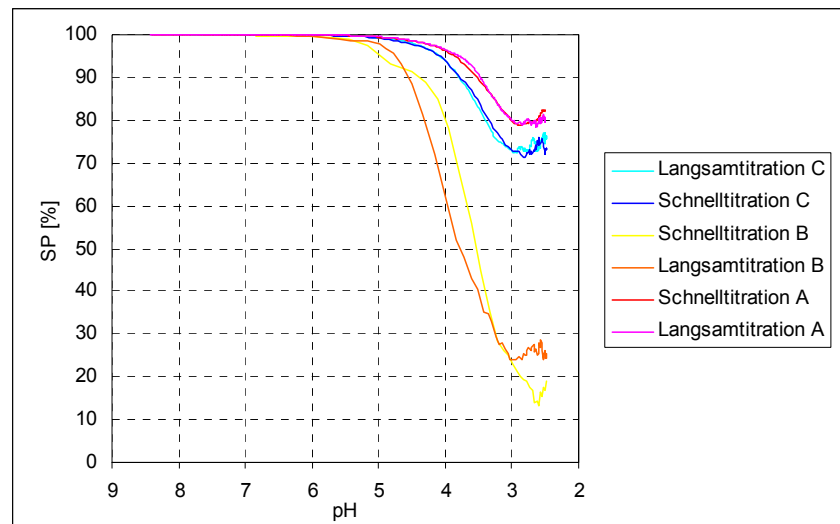


Abb. 76: Veränderung der Säurepufferung bei saurer Titration

Die **Säurepufferung** SP [%] als Verhältnis des Säureverbrauchs durch Pufferreaktionen zur eingesetzten Säuremenge charakterisiert das Säurepuffervermögen der Schlämme:

$$(151) \quad SP = \left(1 - \frac{\Delta a_{H^+}}{\Delta C_{nHCl}} \right) \cdot 100 \%.$$

Anhand dieses Kennwertes wird deutlich, dass der Einfluss der Oberflächenkomplexierung in der Probe B durch den geringen Gehalt an Eisenhydroxiden (1,9 g Fe pro Liter Originalschlamm) limitiert ist. Bei $pH \approx 3$ kommt es bei allen drei Proben zu einer Stabilisierung der Säurepufferung durch die Rücklösung der Eisenminerale. Mit weiter fallendem pH-Wert zeigt die Säurepufferung eine Tendenz zur Steigerung, was auf eine zunehmende Auflösung von Ferrihydrit/Goethit zurückzuführen ist.

Der etwa lineare Verlauf der Titrationskurven beruht auf der komplexen Wirkung mehrerer Reaktionen. Wesentliche Voraussetzung ist ein ausreichend hoher Eisenhydroxidanteil im Feststoff, wie er bei unterschiedlich carbonathaltigen, neutralen bis schwach alkalischen Eisenhydroxidschlämmen gegeben ist.

Mit abnehmendem pH-Wert werden folgende Prozesse für den Säureverbrauch relevant:

- Hydrogencarbonatpuffer des Schlammwassers,
- Lösung von Carbonaten,
- Lösung von Ca-Si-Phasen,
- Oberflächenkomplexierung,
- Bildung von Hydrogensulfat,
- Lösung von Ferrihydrit/Goethit.

Bei schrittweiser Säurezugabe verlaufen diese Reaktionen mit gewissen Überlagerungsbereichen nacheinander ab. Ihre Kinetik bestimmt den Säureverbrauch bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Zwischen Schnell- und Langsamtitration der Schlammchargen A, B, C bildet sich bereits im neutralen und schwach sauren Bereich eine

Differenz im Säureverbrauch heraus (Abb. 77), die v. a. auf die Zeitabhängigkeit des Hydrogencarbonatpuffers und der Lösung von Carbonaten zurückzuführen ist. Der zu erwartende Rückgang dieser Differenz nach Überwindung des Carbonatpuffers wird durch die Kinetik der Oberflächenkomplexierung und der Lösung flockungsmittelbedingter Ca-Si-Phasen ausgeglichen bzw. überkompensiert. Im extrem sauren Bereich zeigt sich, dass die Lösung des Eisenhydroxids verzögert abläuft.

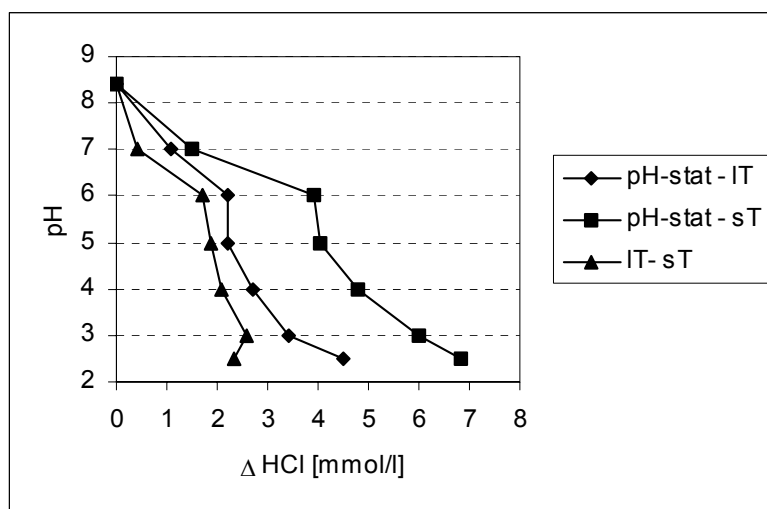


Abb. 77: Differenz des Säureverbrauchs zwischen pH-stat Versuch, langsamer (IT) und schneller (sT) Titration der Probe A

Aus den chemischen Analysen, den pH-stat- und Titrationsversuchen wurde der Anteil der Hauptkomponenten am Säureverbrauch der Originalschlämme zum Erreichen des pH-Wertes 4 bzw. 3 berechnet (Abb. 78). Dabei ist davon ausgegangen worden, dass bis pH = 4 die Lösung der Carbonate abgeschlossen ist. Die Säurepufferung durch Oberflächenkomplexierung wurde als Differenzbetrag des gesamten Säureverbrauchs zum Säureverbrauch der anderen Komponenten ermittelt. Dieser Anteil wird damit etwas überschätzt, da in diesem Wert andere untergeordnete Pufferprozesse, u. a. die Lösung von Ca-Si-Phasen, mit erfasst werden.

Die Säurekapazität $K_{S4,3}$ des Schlammwasseranteils im Originalschlamm von 0,56 mmol/l, 0,71 mmol/l bzw. 2,4 mmol/l unterscheidet sich nur minimal von den in den Schlammwasserfiltraten gemessenen Säurekapazitäten. Die Umrechnung erfolgte mit Hilfe des relativen Wasservolumens χ (Gleichung (104)).

Der Masseanteil von Calcit im Originalschlamm $m_{miF \rightarrow oS}$ ergibt sich aus m_{miF} und dem Feststoffgehalt des Originalschlammes nach Gleichung (127). Mit der Dichte des Originalschlammes ρ_{oS} und der molaren Masse von Calcit wurde dessen Massekonzentration $C_{miF \rightarrow oS}$ (Gleichung (135)) und Stoffmengenkonzentration $C_{miF \rightarrow oS}$ (Gleichung (140)) ermittelt. Bei einem Säureverbrauch von 2 mol HCl pro mol Calcit beträgt die auf den Carbonaten beruhende Pufferkapazität 8,17 mmol/l, 1,35 mmol/l bzw. 4,49 mmol/l (Proben A, B und C entsprechend).

Für die Rücklösung der Eisenhydroxide wurde nach den Gleichungen (45) und (46) ein Säureverbrauch von 3 mol H^+ pro mol Eisen angenommen.

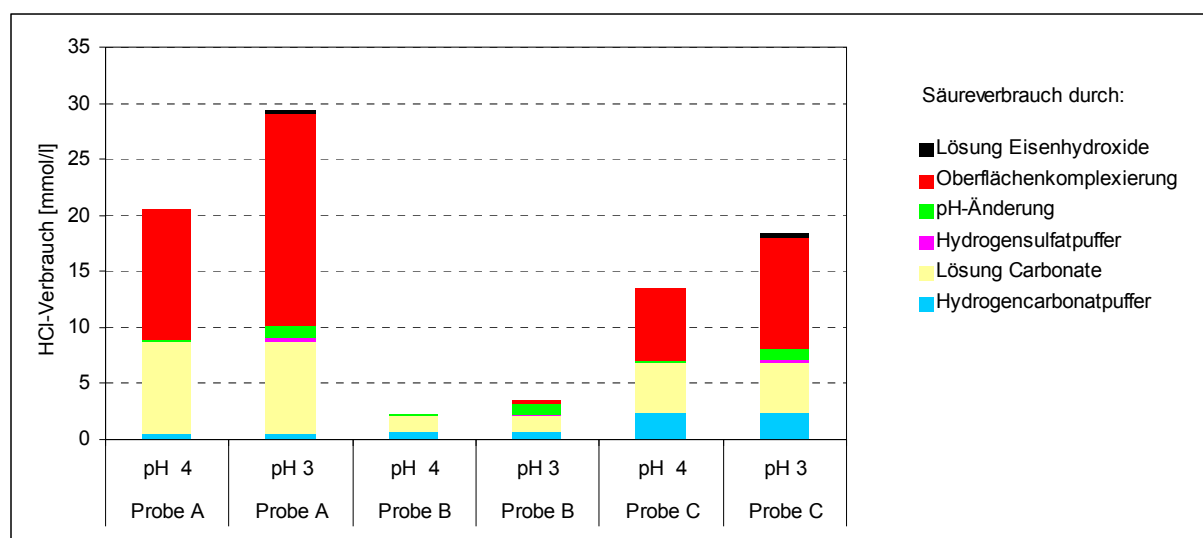


Abb. 78: Komponenten des Säureverbrauchs der Originalschlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz bis pH = 4 bzw. pH = 3

Die Berechnungen zeigen, dass trotz der hohen relativen Wasservolumina der Originalschlämme von $\chi = 0,9985 \dots 0,9998$ der Anteil des Hydrogencarbonatpuffers des Schlammwassers an der Säurepufferung gering ist. Eine stärkere Gewichtung dieser Pufferkomponente setzt Schlämme mit hohen Hydrogencarbonatkonzentrationen der wässrigen Phase bei gleichzeitig niedrigen Feststoffgehalten voraus. Die Carbonatpufferung spielt relativ zum Feststoffanteil dieser Minerale eine größere Rolle als die Oberflächenkomplexierung der Eisenhydroxide.

Nach Überwindung des Carbonat- und Hydrogencarbonatpuffers steigt die Bedeutung der Oberflächenkomplexierung. Der Kenntnisstand zur Lösung der flockungsmittelbedingten Ca-Si-Phasen, insbesondere zur Pufferwirkung und zu den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten, ist gering. Unter extrem sauren Verhältnissen trägt zusätzlich die Rücklösung der Eisenhydroxide, die Bildung von Hydrogensulfat und der Anstieg der Hydroniumkonzentration zum Säureverbrauch bei.

5.4 Modellierung des Verhaltens von EHS bei Säuretitration

5.4.1 Möglichkeiten des Programms PHREEQC

Im komplexen Mehrphasensystem der in GWRA anfallenden EHS laufen bei Säurezugabe eine Vielzahl von Reaktionen gleichzeitig ab. Anionen, Kationen, schwache Säuren stehen in Konkurrenz um die zur Verfügung stehenden Eisenhydroxidoberflächen. Die gebundenen Ionen beeinflussen die Oberflächenladung und verändern die scheinbaren Komplexstabilitätskonstanten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind kaum untersucht und nur für wenige Prozesse in den Datensätzen (phreeqc.dat, wateq4f.dat, lnl.dat, minteq.dat) von PHREEQC implementiert. Die Anpassung von chemischen Modellrechnungen an gemessene Daten der Titrations- und pH-stat-Versuche kann nur näherungsweise die ablaufenden Prozesse widerspiegeln.

Mit PHREEQC sollte ein verbreitetes Programm für die Modellierung des Verhaltens von Eisenhydroxidschlämmen unter Säurestress Anwendung finden. Spezifika des Programms PHREEQC - Version 2 (PARKHURST & APELLO 1999) im Hinblick auf Eisenhydroxidschlämme sind:

- Oberflächenkomplexbildungsmodell für Eisenhydroxide nach DZOMBAK & MOREL (1990) implementiert;
- schwache (w...weak) und starke (s...strong) Bindungsplätze können definiert werden;
- Oberflächenkomplexbildung der Kationen Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} aufgenommen;
- Oberflächenkomplexbildung der Anionen Sulfat, Arsenat, Carbonat implementiert;
- Oberflächenkomplexbildung von Cobalt, Aluminium, Kieselsäure, Hydrogensulfat nicht berücksichtigt;
- diffuse Doppelschicht (Goy-Chapman-Theorie) kann berücksichtigt werden;
- Kinetik der Calcitlösung prinzipiell implementiert;
- Kinetik der Oberflächenkomplexbildung nicht implementiert;
- intrinsische Komplexstabilitätskonstanten werden angegeben,
- Einfluss der Oberflächenladung auf die Komplexstabilitätskonstanten kann wahlweise berücksichtigt werden,
- Gleichgewichtskonstante für amorphes Ferrihydrit $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ mit $\log K = 4,891$ definiert.

Die Programmstruktur von PHREEQC ermöglicht es, thermodynamische Größen in der Datenbasis zu ändern oder in diese aufzunehmen. Zusätzliche Phasen und Spezies können definiert werden. Alternativ besteht die Möglichkeit der Implementierung über die Eingabedatei. Zur Modelloptimierung für die vorgegebene Fragestellung wurden für relevante Einflussfaktoren Lösungsansätze entwickelt. Im Hinblick auf praktische Anwendungen stellt sich zusätzlich das Problem der Reaktionsgeschwindigkeiten.

5.4.2 Adaption von PHREEQC

5.4.2.1 Definition der Eisenhydroxidoberflächen

Das Computerprogramm PHREEQC (PARKHURST & APELLO 1999) berücksichtigt das generalisierte Doppelschichtmodell von DZOMBAK & MOREL (1990), mit dem die Zusammensetzung der diffusen Doppelschicht berechnet werden kann, und ein nicht-elektrostatistisches Oberflächenkomplexierungsmodell von DAVIS & KENT (1990). PARKHURST & APELLO (1999) verweisen darauf, dass die Modellkonzeption aufgrund verschiedener Unschärfen (u. a. Zahl der Oberflächenplätze) es erforderlich macht, fallspezifisch eine Anpassung an konkrete Messdaten vorzunehmen.

Bei den Berechnungen mit PHREEQC unter Berücksichtigung des **Oberflächenkomplexierungsmodells** (OKM) wurden schwache (w) und starke (s) Oberflächenplätze

berücksichtigt. Entsprechend den Angaben in DZOMBAK & MOREL (1990) ist ihre Anzahl mit 0,2 mol schwachen Plätzen und 0,005 mol starken Plätzen pro mol Eisen festgelegt worden. Für die Oberfläche wurde die Standardeinstellung von $5,33 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{mol Fe}$ verwendet. Die Definition der diffusen Doppelschicht erfolgte mit der Standardeinstellung für ihre Dicke von 10^{-8} m . Die Eisenhydroxidoberflächen wurden nach den Vorgaben von PHREEQC (wateq4f.dat) mit den angegebenen intrinsischen Komplexstabilitätskonstanten definiert:

```

SURFACE_MASTER_SPECIES
    Hfo_s      Hfo_sOH
    Hfo_w      Hfo_wOH

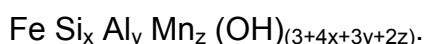
SURFACE_SPECIES
    Hfo_sOH = Hfo_sOH
    log_k      0.0
    Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+
    log_k      7.29
    Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+
    log_k      -8.93
    Hfo_wOH = Hfo_wOH
    log_k      0.0
    Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+
    log_k      7.29
    Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+
    log_k      -8.93.

```

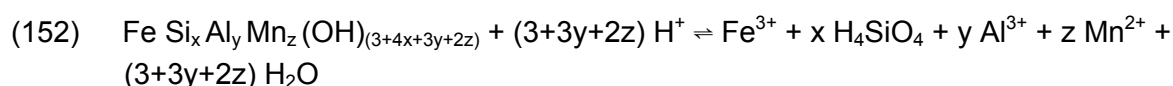
Die Modellrechnungen mit PHREEQC zeigten, dass mit diesen Vorgaben für die Eisenhydroxidoberflächen die Ergebnisse der Titrations- und pH-stat-Versuche nachvollzogen werden können. Die Option "diffuse Doppelschicht" beeinflusst die Konzentration der gelösten und Oberflächenspezies nur marginal.

5.4.2.2 Lösung der Eisenhydroxide

Wegen der hohen röntgenamorphen Anteile von Ferrihydrit und Goethit und der daraus resultierenden Probleme mit der Quantifizierung der einzelnen Festphasen ist bei der Modellierung mit PHREEQC zwischen diesen Mineralen nicht unterschieden worden. Es wurde ausgehend von amorphem Ferrihydrit eine Modellphase definiert, bei der die Gitterbestandteile Silicium, Aluminium und Mangan Berücksichtigung fanden:



Damit ist es möglich, Massebilanzen für diese Schlamminhaltsstoffe zu berechnen und ihre vergleichsweise hohen feststoffgebundenen Anteile FA_i unter stark sauren Verhältnissen abzubilden. Die Formel kann bei Bedarf um weitere Gitterbestandteile (Co, Ni, Zn) erweitert werden. Für die Proben A und C wurden anhand der durchgeführten Analysen $\text{Fe Si}_{0,12} \text{Al}_{0,06} \text{Mn}_{0,004} (\text{OH})_{3,668}$ bzw. $\text{Fe Si}_{0,12} \text{Al}_{0,05} \text{Mn}_{0,002} (\text{OH})_{3,634}$ als Modellphasen definiert. Die Lösung dieser Festphase im sauren Milieu wurde in der Eingabedatei von PHREEQC entsprechend der Gleichung



definiert. Bei Modellrechnungen mit $\log k = 4,891$ (für $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ in `wateq4f.dat`) trat bereits bei pH-Werten um $\text{pH} = 3,5$ eine signifikante Rücklösung auf. Alle pH-stat- und Titrationsversuche zeigten jedoch, dass die Eisenfreisetzung und die damit verbundene Säurepufferung erst bei $\text{pH} < 3$ bedeutsam wird. Zur Verschiebung der Titrationskurven in den stärker sauren Bereich und zum Nachvollziehen der Eisenkonzentrationen des Schlammwassers wurde für $\text{Fe Si}_x \text{Al}_y \text{Mn}_z (\text{OH})_{(3+4x+3y+2z)}$ mit $\log K = 3,5$ angepasst. Bei der Berechnung wurden das Oberflächenkomplexierungsmodell und die Lösung von Calcit berücksichtigt.

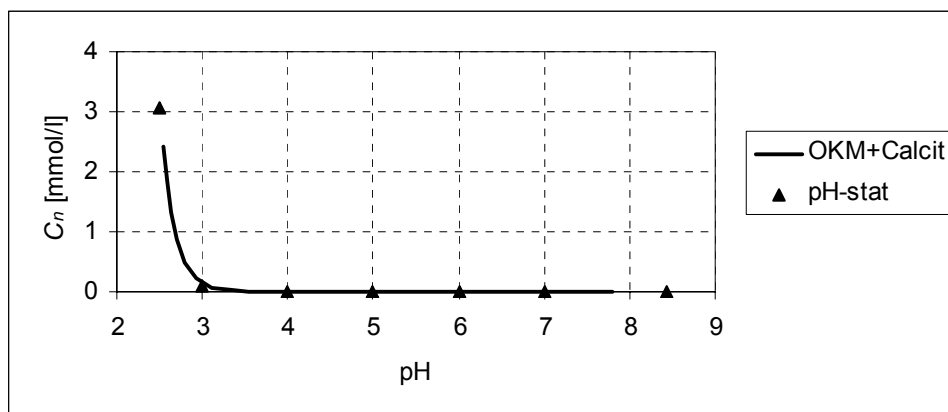


Abb. 79: Berechnete Eisenkonzentration im Schlammwasser der Probe A bei Annahme von $\log K = 3,5$ für $\text{Fe Si}_x \text{Al}_y \text{Mn}_z (\text{OH})_{(3+4x+3y+2z)}$

Die mit dieser Konstante berechneten Eisenkonzentrationen im Schlammwasser spiegeln erst bei $\text{pH} \leq 2,5$ deutliche Rücklösungserscheinungen wider (Abb. 79). Diese Ergebnisse werden durch das asymptotische Annähern der Titrationskurven an $\text{pH} \approx 2,5$ bestätigt.

5.4.2.3 Oberflächenkomplexierung mit Kieselsäure

Untersuchungen von SIGG (1979) haben gezeigt, dass Kieselsäure als neutrales Molekül über einen weiten pH-Bereich mit einem Maximum bei $\text{pH} \approx 8\ldots 9$ an $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit) gebunden wird (Abb. 80). Bei höheren pH-Werten beeinflusst die Deprotonierung von H_4SiO_4 zu H_3SiO_4^- die Bindung an Goethit.

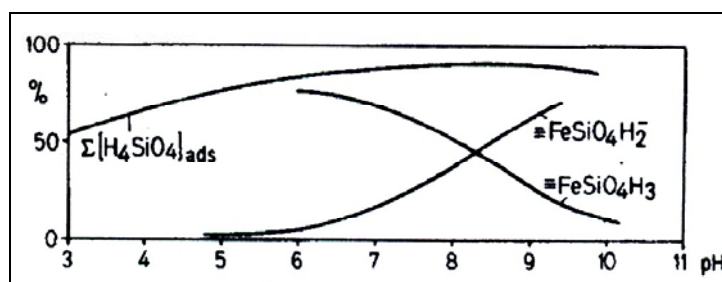
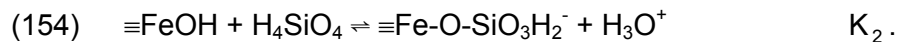
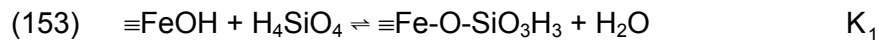


Abb. 80: Abhängigkeit der Bindung von Kieselsäure an $\alpha\text{-FeOOH}$ vom pH-Wert und berechnete Speziesverteilung an der Oberfläche (aus SIGG 1979)

Nach SIGG (1979) erhöht die Silicatbindung die Ladung der Oberflächen und verschiebt die Titrationskurven zu niedrigeren pH-Werten (Abb. 81). Die Autorin konnte zeigen, dass die

Kieselsäurebindung mit zwei Reaktionen unter Bildung einzähniger Oberflächenkomplexe beschrieben werden kann:



Zweizähnige Oberflächenkomplexe von Silicat müssen nicht berücksichtigt werden.

Die Lösung des Gleichungssystems liefert die ladungsunabhängige Konstante K_1 und die ladungsabhängige Konstante K_2 sowie die daraus resultierende Säurekonstante

$$(155) \quad K_{a_3} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\equiv\text{FeH}_2\text{SiO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\equiv\text{FeH}_3\text{SiO}_4]}.$$

Aus verschiedenen Titrationskurven ermittelte SIGG (1979) die Konstanten $\log K_1 = 4,1 (\pm 0,3)$ und $\log K_{a_3 \text{ intr.}} = -7,4 (\pm 0,5)$, mit denen sowohl die Kieselsäurebindung als auch Titrationskurven modelliert werden können. Die Komplexbildung wird von der Konzentration an H_4SiO_4 beeinflusst (Abb. 82).

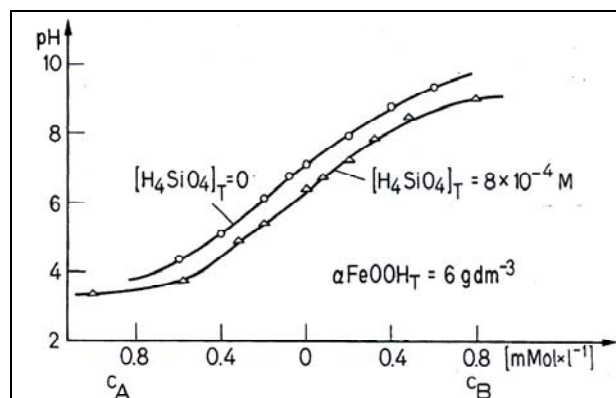


Abb. 81: Titrationskurven von α -FeOOH ohne und im Beisein von Kieselsäure bei einer Ionenstärke von 0,1 mol/l NaClO_4 (aus SIGG 1979)

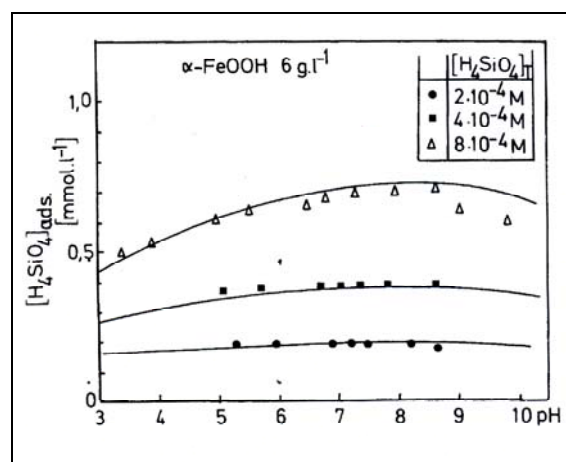


Abb. 82: Modellierung (ausgezogene Linien) der Bindung von Kieselsäure an α -FeOOH in Abhängigkeit vom pH und der totalen Kieselsäurekonzentration (aus SIGG 1979)

Die Implementierung der Gleichungen (153) und (154) in das Programm PHREEQC erfolgte mit den intrinsischen Konstanten $\log K_{1 \text{ intr.}} = 4,1$ und $\log K_{2 \text{ intr.}} = -3,3$ aus SIGG (1979) in der Form:

```
SURFACE_SPECIES
Hfo_wOH + H4SiO4 = Hfo_wOSiO3H3 + H2O
log_k      4.1
Hfo_wOH + H4SiO4 = Hfo_wOSiO3H2- + H+ + H2O
log_k      -3.3
```

Die beste Anpassung der Kieselsäurefreisetzung bei den pH-stat-Versuchen der Probe A ergab sich bei $\log K_{1 \text{ intr.}} = 5,15$ und $\log K_{2 \text{ intr.}} = -1,5$.

Erwartungsgemäß führt die Modellierung der Titrationskurven unter Berücksichtigung der Oberflächenkomplexbildung von Kieselsäure zu einem insgesamt etwas geringeren Säurepuffervermögen, da ein erheblicher Teil der Oberflächenplätze bis $\text{pH} < 2,5$ blockiert bleibt. Der Wirkungsbereich der Oberflächenkomplexbildung wird bis in den extrem sauren Bereich ausgedehnt und kommt über den gesamten pH-Bereich gleichmäßiger zur Geltung. Damit ist eine bessere Anpassung an die gemessenen Werte im Bereich $\text{pH} < 5$ verbunden.

Mit den silicatischen Oberflächenspezies kann die pH-abhängige Kieselsäurekonzentration im Schlammwasser über den gesamten pH-Bereich gut widergespiegelt werden (Abb. 83 und Abb. 84). Die geringfügige Unterschätzung des löslichen Anteils bei $\text{pH} < 5$ beruht möglicherweise auf der Lösung von Zementphasen und anderen Silicaten, die zu einem gewissen Teil im Schlamm enthalten sind. Es ist jedoch möglich, mit einer Anpassung der Komplexstabilitätskonstanten die Kieselsäurekonzentration im Schlammwasser abzubilden. Bei dieser Anpassung der Gleichgewichtskonstanten für das Oberflächenkomplexierungsmodell wird die Rücklösung aus Zementphasen und Silicaten indirekt berücksichtigt.

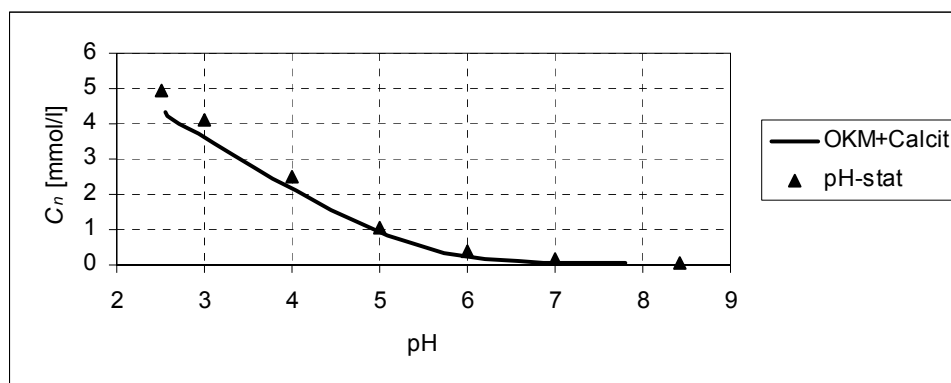


Abb. 83: Gemessene und berechnete Siliciumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

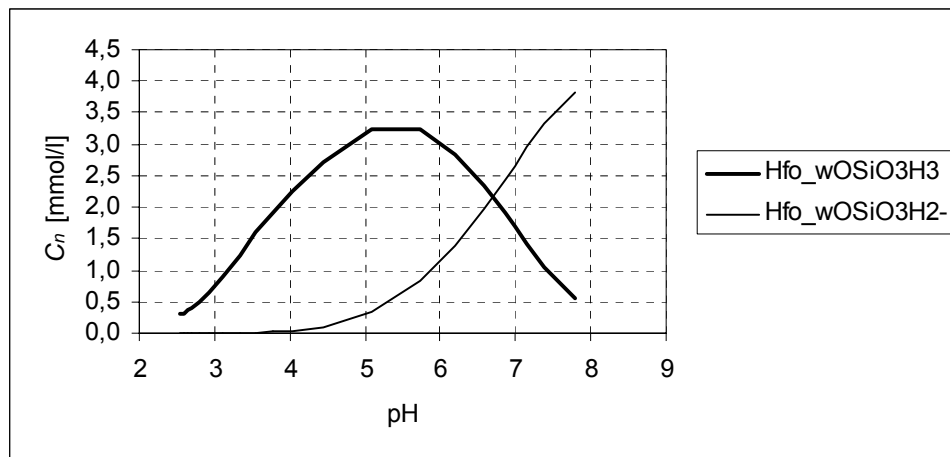


Abb. 84: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Kieselsäure in der Probe A

Trotz der Implementierung der Oberflächenkomplexierung und des eisenhydroxid-gebundenen Siliciums wurde die Gesamtkonzentration von Si im Schlamm geringfügig unterschätzt (vgl. Abschnitt 5.4.3). Die Ursache hierfür liegt darin, dass Silicium teilweise in Form von Zementphasen und anderen Silicaten vorliegt. Die pH-abhängige Verteilung der Bindungsformen von Silicium in der Probe A bei Modellierung mit PHREEQC unter Berücksichtigung des Oberflächenkomplexierungsmodells in der beschriebenen Form ist in Abb. 85 dargestellt. Eine weitere Optimierung des chemischen Schlamm-Modells im Hinblick auf den Schlamminhaltsstoff Silicium kann über die Implementierung der Zementphasen erfolgen.

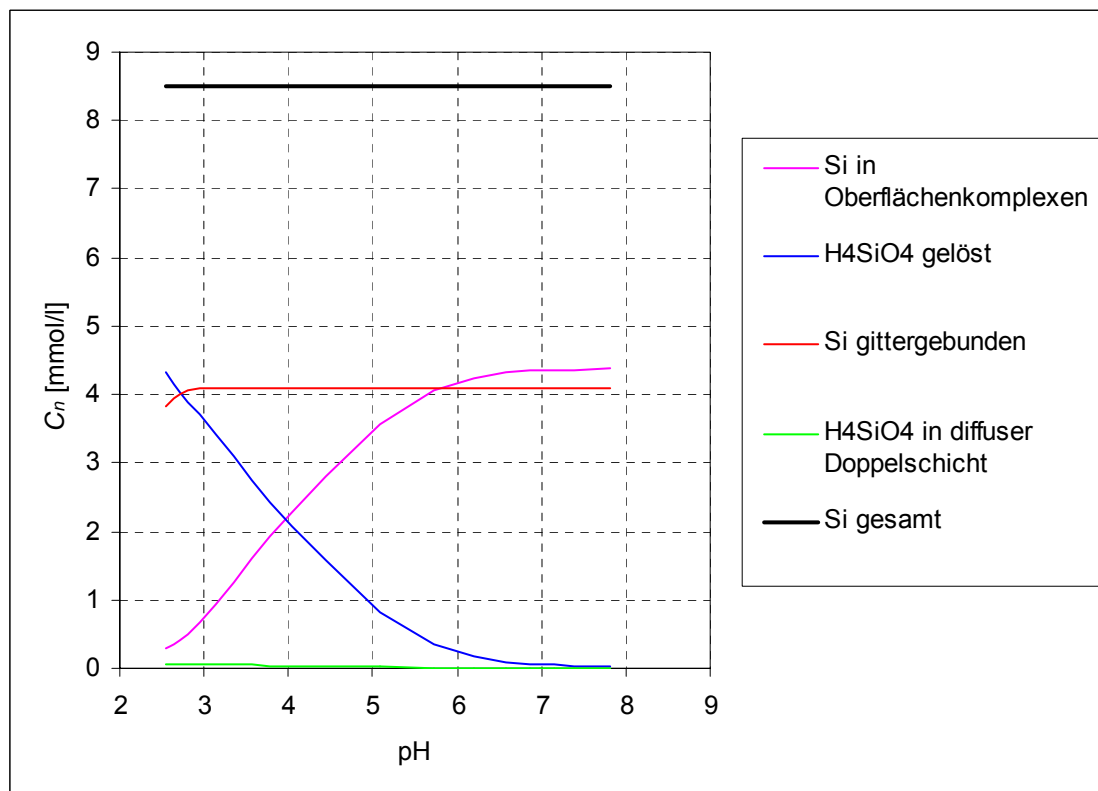


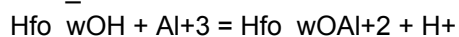
Abb. 85: Berechnete Bindungsformen von Silicium in Probe A nach der Modellanpassung

5.4.2.4 Oberflächenkomplexierung mit Aluminium

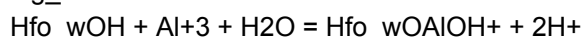
Aluminium ist neben Silicium als Oberflächenkomplex und Gitterbestandteil eine Hauptkomponente im Ferrihydrit/Goethit. Sonstige aluminiumhaltige Festphasen treten nicht in mengenmäßig relevanten Größenordnungen auf. Auf die Implementierung solcher Minerale wie Gibbsit und Kaolinit wurde deshalb verzichtet. Gegen aluminiumhaltige Silicate spricht zudem die nicht kongruente Lösung von Aluminium und Silicium.

Das Aluminiumsystem ist wegen der Vielzahl möglicher Protonierungs- und Komplexbildungsreaktionen von Bedeutung für das Säure-Base-Verhalten der Eisenhydroxidschlämme. Besonders für die Quantifizierung der Säurepufferung der Schlämme im Bereich $\text{pH} = 4 \dots 3$ ist dieser Schlamminhaltsstoff von Bedeutung. Während für die Berechnung der Speziesverteilung in der wässrigen Phase alle erforderlichen Konstanten hinreichend bekannt sind, gelang es nicht, Daten zur Oberflächenkomplexierung von Aluminium an Eisenhydroxiden zu eruieren. Zur Implementierung der Desorption oberflächenkomplexierten Aluminiums wurden deshalb zwei Modellspezies definiert und die Komplexstabilitätskonstanten durch iterative Modellanpassung ermittelt (Konstanten für Probe A angepasst):

SURFACE_SPECIES



$$\log_k \quad 4.45$$



$$\log_k \quad -1.05.$$

Mit diesen Spezies konnte die pH-abhängige Konzentration von Aluminium im Schlammwasser, insbesondere der steile Verlauf der Freisetzungskurve bei $\text{pH} = 4 \dots 3$, gut nachvollzogen werden (Abb. 86 und Abb. 87).

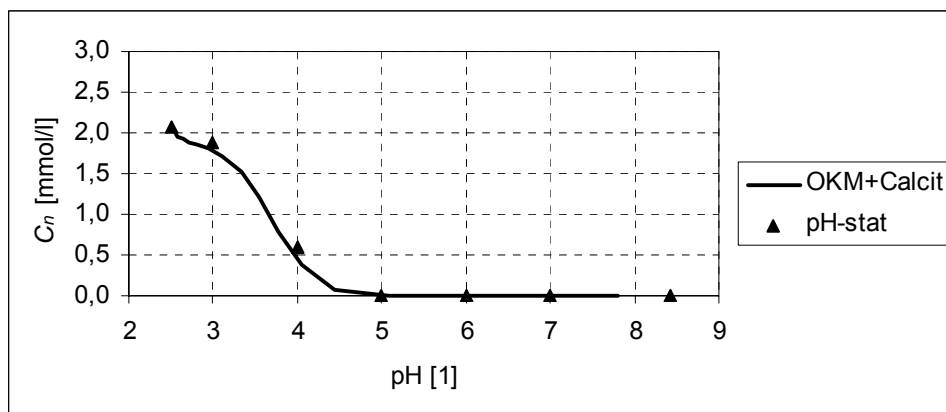


Abb. 86: Gemessene und berechnete Aluminiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

Das gittergebundene Aluminium wird erst mit der Rücklösung der Eisenhydroxide frei. Diese Freisetzung fand durch die Definition eines Teils des Aluminiums als Bestandteil von Eisenhydroxid Eingang in das Modell. Sie findet ihren Ausdruck in der deutlichen Erhöhung der Aluminiumkonzentration des Schlammwassers bei $\text{pH} < 3$ (Abb. 88).

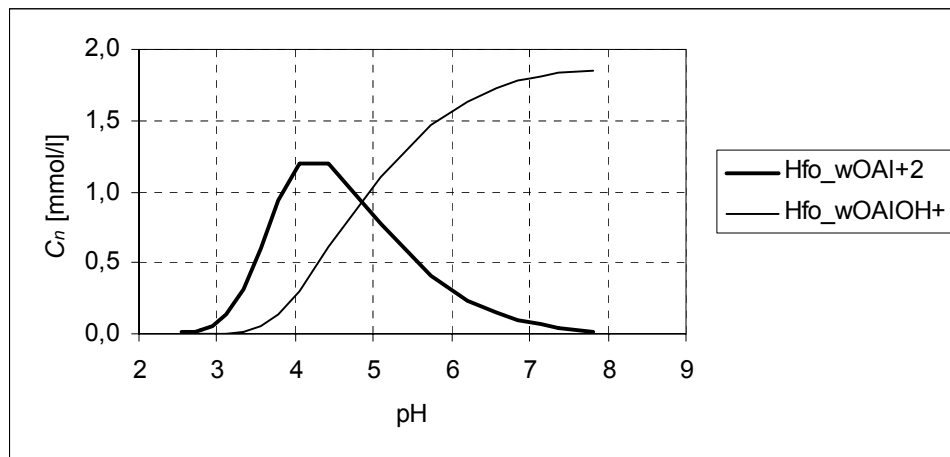


Abb. 87: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Aluminium in Probe A

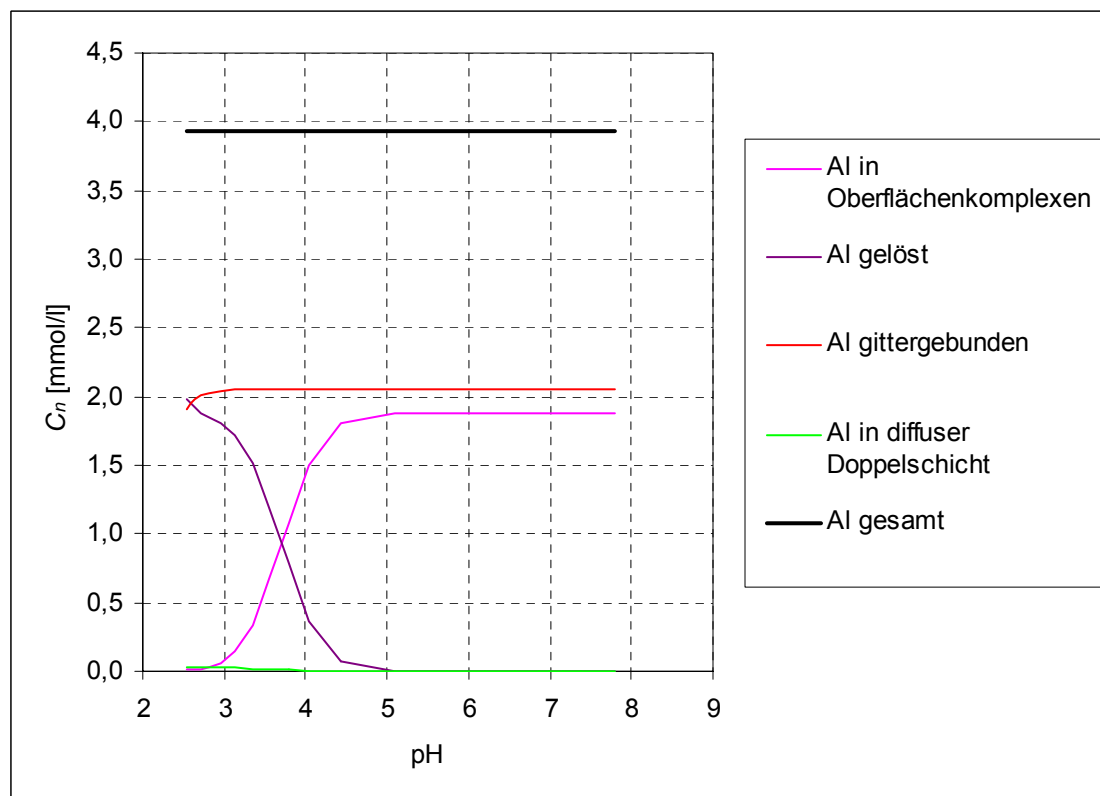


Abb. 88: Berechnete Bindungsformen von Aluminium in Probe A nach der Modellanpassung

Nach den Modellrechnungen werden bis $\text{pH} = 2,5$ die Oberflächenkomplexe der Eisenhydroxide mit Aluminium zerstört. Die Massebilanz der Probe A für Aluminium wurde bei dieser Modellanpassung mit 99,9 % erfüllt (vgl. Abschnitt 5.4.3). Daraus folgt, dass die Rücklösung aluminiumhaltiger flockungsmittelbedingter Festphasen durch das OKM für Aluminium indirekt über die Komplexstabilitätskonstanten berücksichtigt wurde.

5.4.2.5 Oberflächenkomplexierung mit Carbonat

Im Ergebnis von Untersuchungen der Phosphatbindung in Gegenwart von Hydrogencarbonat hat SIGG (1979) die Festlegung von Carbonat an Eisenhydroxiden als schwach charakterisiert. DZOMBAK & MOREL (1990) verweisen auf die geringe Datenbasis bezüglich der Bindung von HCO_3^- und CO_3^{2-} . Sie gehen bei diesen Ionen von Komplexbildung an schwachen Bindungsplätzen aus, wobei diese Wasserinhaltsstoffe in Konkurrenz zu anderen Anionen und Kationen treten.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und TIC-Bestimmungen an EHS aus Lausitzer GWRA haben gezeigt, dass anorganischer Kohlenstoff im Feststoff der Schlämme dominant als Calciumcarbonat vorliegt. Wegen der Unschärfen der XRD aufgrund der vorwiegend röntgenamorphen Struktur der Feststoffe konnte das oberflächenkomplexierte Carbonat nicht quantifiziert werden.

In PHREEQC (wateq4f.dat) ist die Komplexbildung mit Carbonatspezies folgendermaßen implementiert:

```
SURFACE_SPECIES
  Hfo_wOH + CO3-2 + H+ = Hfo_wCO3- + H2O
  log_k 12.56
  Hfo_wOH + CO3-2 + 2H+ = Hfo_wHCO3 + H2O
  log_k 20.62.
```

Von der Bildung derartiger Oberflächenkomplexe ist unter den Bedingungen einer alkalischen Behandlung von kohlensäurehaltigen Grundwässern in GWRA auszugehen. Die Modellrechnungen auf Grundlage der Analysenergebnisse zeigten, dass in diesem Fall beide Oberflächenspezies im Originalschlamm zusammen etwa die gleiche Stoffmengenkonzentration wie DIC im Schlammwasser aufweisen. Bei den Modellrechnungen wurden die oberflächenkomplexierten Carbonatspezies zugunsten von Calcit vernachlässigt, was zu einer geringfügigen Überschätzung des auf den carbonatischen Festphasen beruhenden Puffervermögens der Schlämme führt.

Bei Säurezugabe werden durch die Auflösung von Calcit zusätzlich Hydrogencarbonat- und Carbonationen frei. Modelltechnisch hat das im offenen System im Gleichgewicht mit der Atmosphäre eine starke Pufferwirkung und Ausgasung von CO_2 in einem schmalen pH-Bereich in der Nähe des Start-pH-Wertes zur Folge. Die aufgenommenen Titrationskurven bestätigen einen derartigen Reaktionsmechanismus nicht.

Im geschlossenen System verschiebt sich das Pufferplateau geringfügig zu niedrigeren pH-Werten und verläuft über einen etwas breiteren pH-Bereich. Die gleichzeitige Implementierung von carbonatischen Oberflächenspezies in PHREEQC hat ein etwas flacheres Pufferplateau bei geringfügig höherem pH-Wert als ohne Berücksichtigung dieser Oberflächenkomplexe zur Folge. Eine befriedigende Anpassung der Modellrechnungen an die gemessenen Säureverbrauchskurven wurde weder mit den Optionen offenes/geschlossenes System noch bei Berücksichtigung/Nichtberücksichtigung carbonatischer Oberflächenkomplexe erreicht.

5.4.2.6 Oberflächenkomplexierung mit Schwermetallen

In den Datenbanken des Programmsystems PHREEQC sind die Schwermetalle Nickel und Zink in Form von jeweils zwei Oberflächenspezies enthalten:

```
SURFACE_SPECIES
  Hfo_sOH + Ni+2 = Hfo_sONi+ + H+
  log_k 0.37
  Hfo_wOH + Ni+2 = Hfo_wONi+ + H+
  log_k -2.5
  Hfo_sOH + Zn+2 = Hfo_sOZn+ + H+
  log_k 0.99
  Hfo_wOH + Zn+2 = Hfo_wOZn+ + H+
  log_k -1.99.
```

Für Cobalt sind entsprechende Angaben in DZOMBAK & MOREL (1990) dokumentiert und wurden explizit in der Eingabedatei definiert:

```
SURFACE_SPECIES
  Hfo_sOH + Co+2 = Hfo_sOCo+ + H+
  log_k -0.46
  Hfo_wOH + Co+2 = Hfo_wOCo+ + H+
  log_k -3.01.
```

Durch iterative Modellrechnungen wurden die Konstanten für die Probe A angepasst (für Probe A in dieser Reihenfolge $\log K = 1,6$, $\log K = -1,05$, $\log K = 1,3$, $\log K = -1,67$, $\log K = 2,0$ und $\log K = 0,45$). Näherungsweise ließ sich dadurch die jeweilige pH-abhängige Stoffkonzentration im Schlammwasser nachvollziehen. Die modellierten Freisetzungskurven verliefen bei diesen drei Schwermetallen jedoch steiler als die tatsächlich beobachtete Stofffreisetzung (Abb. 89).

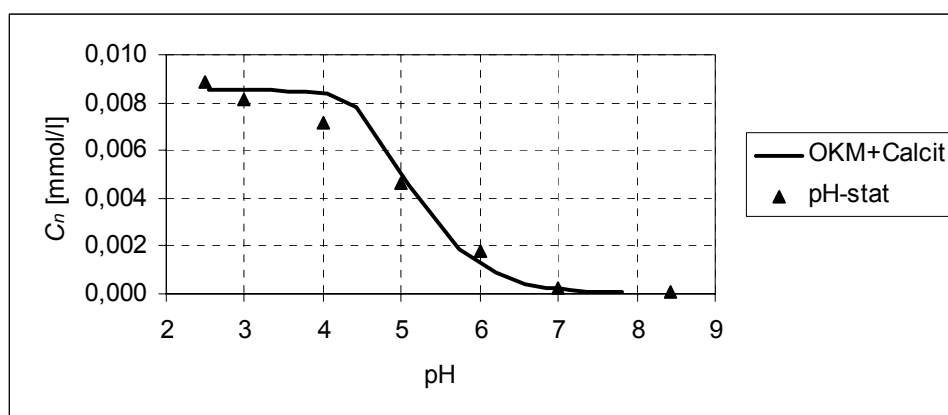


Abb. 89: Gemessene und berechnete Nickelkonzentration des Schlammwassers der Probe A

Die Modellanpassung mit jeweils zwei Oberflächenspezies (Abb. 90) ist im Bereich $\text{pH} < 5$ nicht optimal. In Anbetracht der Existenz von mindestens zwei Eisenhydroxiden (Ferrihydrit und Goethit) in den Schlämmen sowie unterschiedlicher Kristallisationsgrade sind weitere Oberflächenspezies der Schwermetalle denkbar. Mit einer dritten, sehr stark gebundenen Modellspezies könnte die berechnete Freisetzungskurve flacher verlaufen.

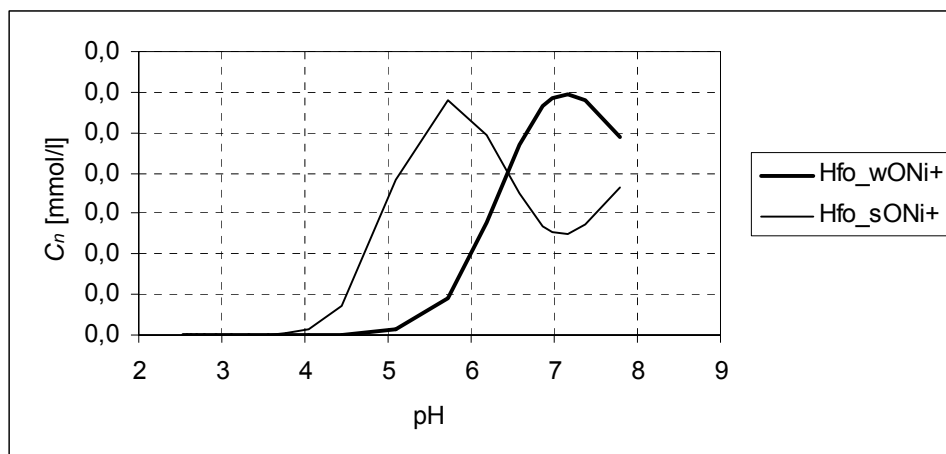


Abb. 90: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Nickel in der Probe A

Bei den mineralogischen Untersuchungen gab es keine Nachweise von speziellen Mineralen dieser Schwermetalle. Die Freisetzung gittergebundener Schwermetalle bei der Rücklösung von Eisenhydroxid kann bei Schlämmen, wo dieser Effekt eine Rolle spielt durch Berücksichtigung in der Stöchiometrie der Eisenhydroxid-Modellphase analog wie bei Al, Si, Mn erfolgen.

5.4.2.7 Oberflächenkomplexierung mit Arsen

Die Spezierung von Arsen hat gezeigt, dass dieses Metalloid in den Schlammwasserproben dominant als As(V) vorliegt. PHREEQC bietet die Möglichkeit, drei entsprechende Oberflächenspezies zu berücksichtigen:

```
SURFACE_SPECIES
Hfo_wOH + AsO4-3 + 3H+ = Hfo_wH2AsO4 + H2O
log_k 29.31
Hfo_wOH + AsO4-3 + 2H+ = Hfo_wHAsO4- + H2O
log_k 23.51
Hfo_wOH + AsO4-3 = Hfo_wOHAsO4-3
log_k 10.58.
```

Die bei den pH-stat-Versuchen bis in den stark sauren pH-Bereich beobachtete Bindung von Arsenat am Feststoff und der Übergang eines Teils des feststoffgebunden Arsens ins Schlammwasser bei $\text{pH} \lesssim 2,5$ lässt sich durch Anpassung der Komplexstabilitätskonstanten (für Probe A entsprechend $\log K = 28,6$, $\log K = 25,2$ und $\log K = 11,26$) mit PHREEQC nachvollziehen (Abb. 91 und Abb. 92).

Aufgrund der nicht endgültig geklärten Bindungsform von Arsen (vgl. Abschnitt 5.3.1) muss offen bleiben, ob diese Modellanpassung den tatsächlich ablaufenden Reaktionen entspricht. Sie ist jedoch prinzipiell geeignet, das pH-abhängige Verhalten von Arsen zu beschreiben und kann auch in Kombination mit der Lösung separater As-Festphasen und der Freisetzung gittergebundenen Arsens bei der Rücklösung der Eisenhydroxide angewendet werden.

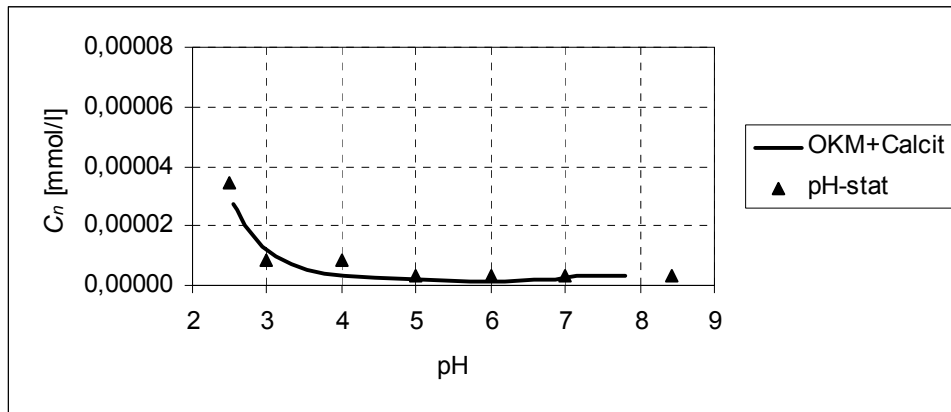


Abb. 91: Gemessene und berechnete Arsenkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

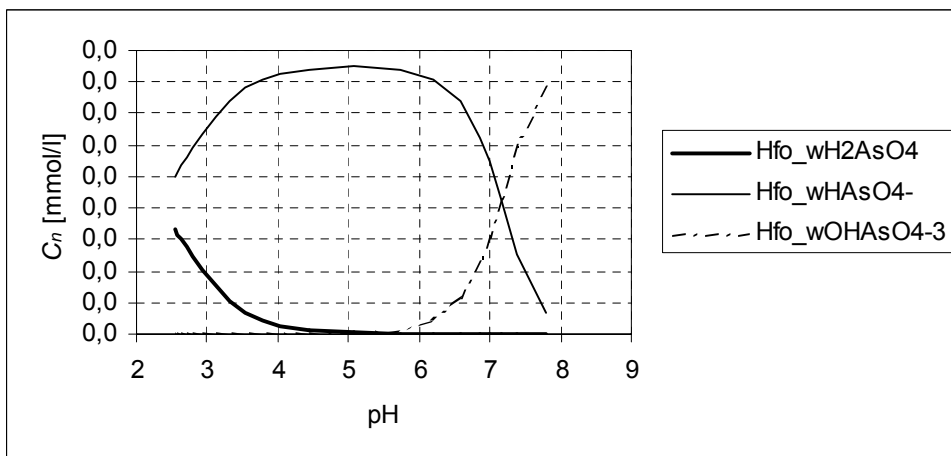
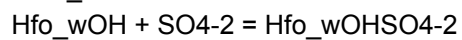


Abb. 92: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Arsen in der Probe A

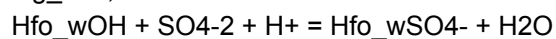
5.4.2.8 Oberflächenkomplexierung mit Sulfat

PHREEQC (wateq4f.dat) bietet zwei Oberflächenkomplexe für Sulfat an:

SURFACE_SPECIES



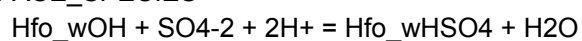
log_k 0,79



log_k 7,78.

Bei Modellrechnungen mit diesen Spezies zeigte sich bei $\text{pH} \approx 2,5$ ein Anstieg der S(6) -Konzentration im Schlammwasser, der bei den pH-stat-Versuchen nicht beobachtet wurde. Durch die Definition einer weiteren Modellspezies für Sulfat

SURFACE_SPECIES



log_k 12,0

(log K für Probe A angepasst) war es möglich, die Konzentrationsentwicklung von Sulfat/Hydrogensulfat im stark sauren Bereich nachzuvollziehen (Abb. 93 und Abb. 94).

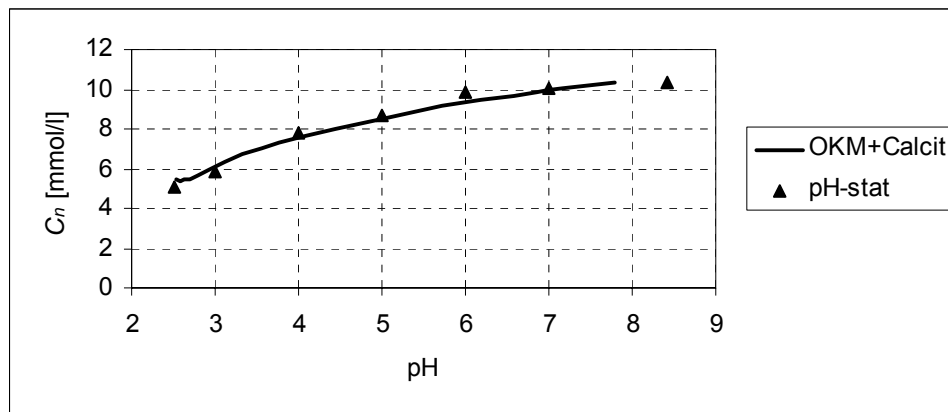


Abb. 93: Gemessene und berechnete S(6)-Konzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

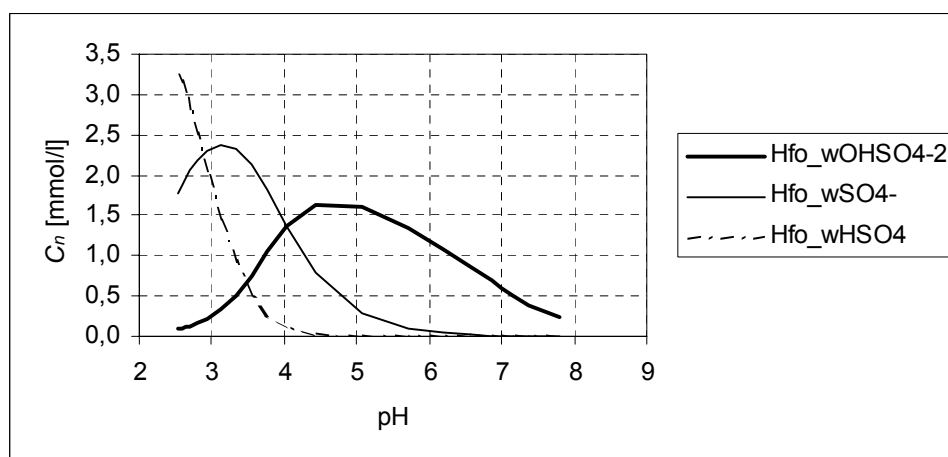


Abb. 94: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Sulfat in der Probe A

5.4.2.9 Oberflächenkomplexierung mit Mangan

Die Freisetzung von Mangan durch Rücklösung aus Oberflächenkomplexen war bei den pH-stat-Versuchen bei $\text{pH} \approx 4$ weitgehend abgeschlossen. Der gemessene Konzentrationsverlauf ließ sich mit den beiden vom Modell angebotenen Oberflächenspezies Hfo_wMn^+ und Hfo_sOHMn^{+2} nicht optimal anpassen (Abb. 95 und Abb. 96). Die Unstetigkeit bei $\text{pH} \approx 6$ im modellierten Konzentrationsverlauf zeigt, dass ein weiterer Prozess in diesem pH-Bereich zu berücksichtigen ist. Das mineralogische Modell geht von einer teilweisen Bindung des Mangans in Form des Carbonates Kutnahorit aus. In Analogie zu Calcit könnte diese Rücklösung in das Modell Eingang finden. Die analytische Quantifizierung dieses Carbonates ist aufgrund der geringen Gehalte im Feststoffanteil der Schlämme nicht möglich.

Die kongruente Rücklösung des gittergebundenen Mangans bei $\text{pH} \leq 2,5$ wurde über die Modellphase des Eisenhydroxids berücksichtigt.

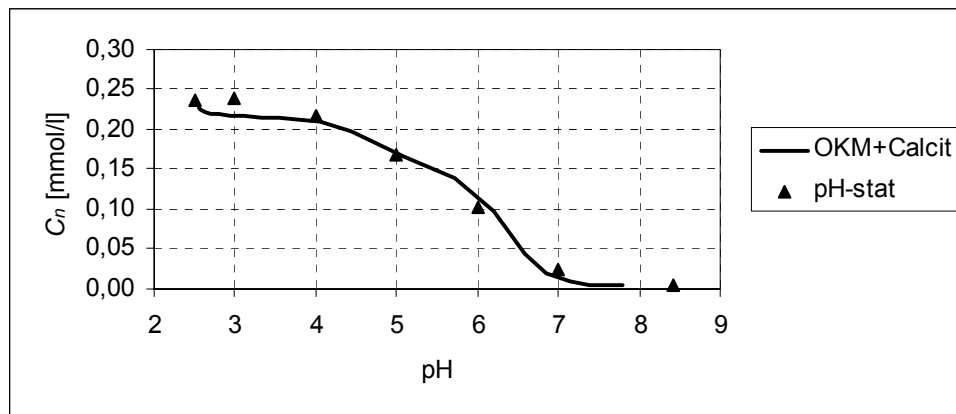


Abb. 95: Gemessene und berechnete Mangankonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

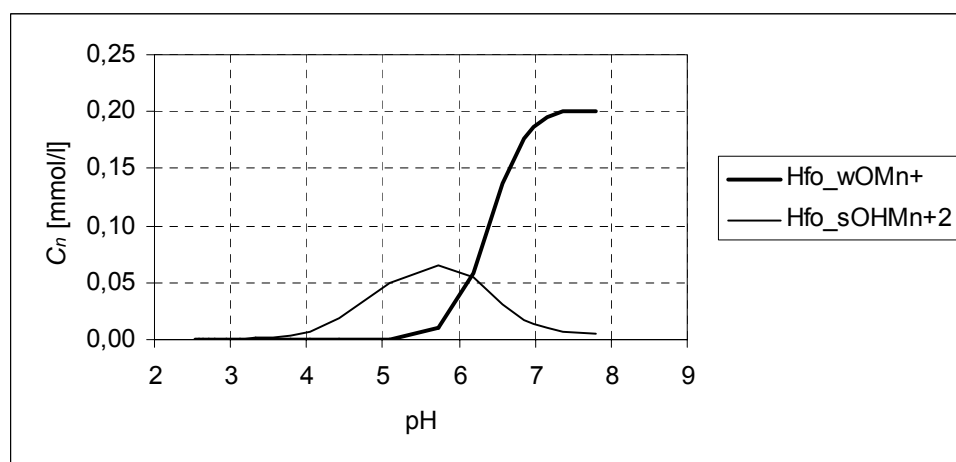
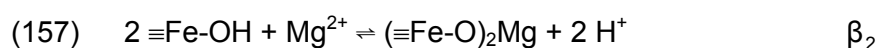


Abb. 96: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Mangan in der Probe A

5.4.2.10 Oberflächenkomplexierung mit Calcium, Strontium und Magnesium

SIGG (1979) hat die Calciumbindung an α -FeOOH als sehr schwach charakterisiert und nicht speziell untersucht. Für **Magnesium** ergaben ihre Titrationsversuche eine Freisetzung von $1,5 \text{ H}^+$ pro Mg^{2+} , woraus als wahrscheinliche Reaktionen von einem ein- und einem zweizähligen Oberflächenkomplex



mit $\log K_1 \approx -6,2$ und $\log \beta_2 \approx -14,7$ ausgegangen wurde.

In PHREEQC (wateq4f.dat) sind Oberflächenkomplexe dieser Elemente entsprechend den Angaben in DZOMBAK & MOREL (1990) implementiert:

```
SURFACE_SPECIES
  Hfo_wOH + Mg+2 = Hfo_wOMg+ + H+
  log_k -4.6
  Hfo_wOH + Ca+2 = Hfo_wOCa+ + H+
```

$\log_k -5.85$
 $\text{Hfo_sOH} + \text{Ca}^{+2} = \text{Hfo_sOHCa}^{+2}$
 $\log_k 4.97$
 $\text{Hfo_wOH} + \text{Sr}^{+2} = \text{Hfo_wOSr}^{+} + \text{H}^{+}$
 $\log_k -6.58$
 $\text{Hfo_wOH} + \text{Sr}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hfo_wOSrOH} + 2\text{H}^{+}$
 $\log_k -17.6$
 $\text{Hfo_sOH} + \text{Sr}^{+2} = \text{Hfo_sOHSr}^{+2}$
 $\log_k -5.01.$

Die Konzentrationsverläufe aller drei Elemente bei den pH-stat-Versuchen waren durch eine annähernd lineare Freisetzung vom Start-pH bis $\text{pH} \approx 4$ gekennzeichnet. Für **Calcium** hängt dieses Verhalten von mehreren Prozessen ab. Neben der pH-abhängigen Lösung der Calciumcarbonat- und flockungsmittelbedingten Ca-Si-Phasen spielt die Oberflächenkomplexierung eine untergeordnete Rolle. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, bei der neben Calcit keine weitere Implementierung von Ca-Festphasen vorgenommen wurde, ist deshalb auf eine Anpassung der Komplexstabilitätskonstanten für Calcium verzichtet worden.

Das ähnliche Lösungsverhalten von Strontium und Magnesium im Vergleich mit Calcium lässt vermuten, dass diese Elemente flockungsmittelbütig sind und bei der Calcitlösung freigesetzt werden. Die Untersuchungen der Flockungsmittel haben jedoch ein Stoffmengenverhältnis $\text{Ca/Mg} > 40$ ausgewiesen. EDX-Messungen an Calcitkristallen zeigten ebenfalls geringe Magnesiumgehalte. Für **Magnesium** kann deshalb von der Oberflächenkomplexierung als dominierendem Reaktionsmechanismus ausgegangen werden. Mit nur einem Oberflächenkomplex lässt sich die Freisetzung von Magnesium unter Säurestress allerdings nicht befriedigend beschreiben (Abb. 97). Die Ursache könnten unterschiedlich fest gebundene Oberflächenkomplexe und die Lösung magnesiumhaltiger Carbonate sein.

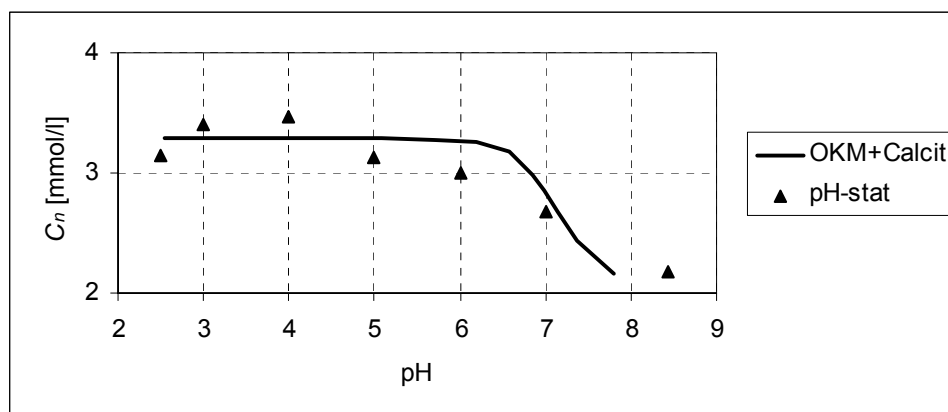


Abb. 97: Gemessene und berechnete Magnesiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

Der Konzentrationsverlauf von **Strontium** konnte mit Hilfe eines weiteren, fest gebundenen, Oberflächenkomplexes besser angepasst werden (Abb. 98 und Abb. 99). Ob damit die tatsächlichen Reaktionen widerspiegelt werden, bleibt fraglich. Die in DZOMBAK & MOREL (1990) diskutierten Messergebnisse mehrerer Autoren bezüglich der Oberflächenkomplexierung von Eisenhydroxid mit Strontium zeigen eine weitgehend vollständige Desorption bis $\text{pH} \approx 6$. Eine Freisetzung über einen größeren pH-Bereich bis

$\text{pH} \approx 4$ ist untypisch. Sie könnte mit der Lösung von Strontium aus Coelestin und wahrscheinlich auch aus Calcit erklärt werden. Weiterführende Untersuchungen zu dieser Problematik erscheinen vor dem Hintergrund niedriger Strontiumkonzentrationen in den EHS nicht erforderlich zu sein.

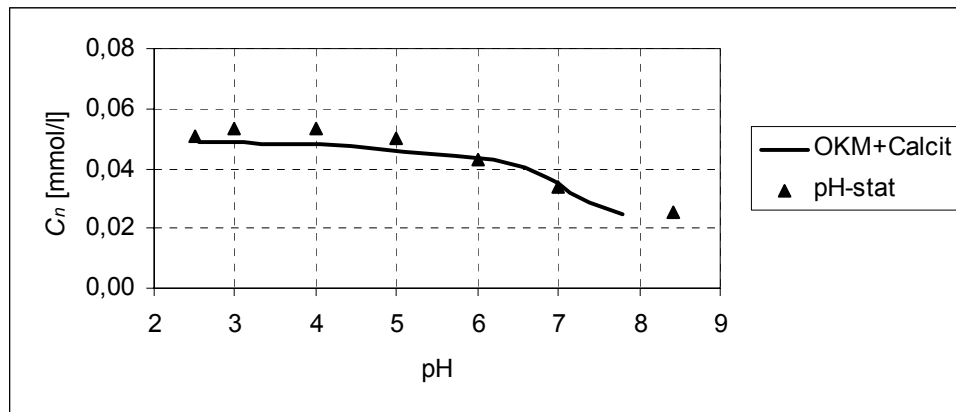


Abb. 98: Gemessene und berechnete Strontiumkonzentration des Schlammwassers der Probe A bei Säurezugabe

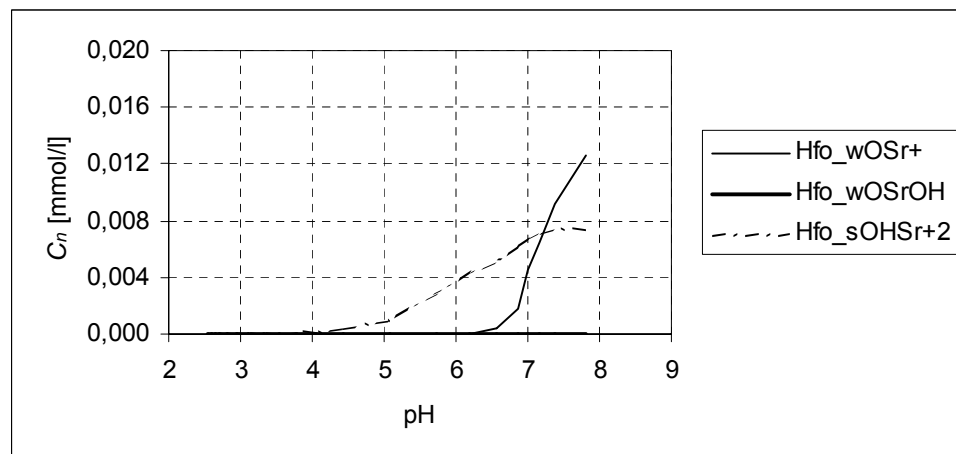


Abb. 99: Berechnete Konzentration der Oberflächenkomplexe von Strontium in Probe A

5.4.3 Ergebnisse der Modelladaption

In der Abb. 100 sind für den Schlamm aus der GWRA Rainitza die Ergebnisse der Modellrechnungen für eine kontinuierliche Säurezugabe bei Berücksichtigung unterschiedlicher Pufferkomponenten dargestellt. Hierbei wurden die in der Programmversion PHREEQC 2 (PARKHURST & APELLO 1999) implementierten Oberflächenkomplexe, Komplexbildungs- und Gleichgewichtskonstanten genutzt ("Standardversion"). Beim Modell "Schlammwasser" sind die Festphasen nicht berücksichtigt worden. Das Modell "OKM + Schlammwasser" beschreibt die Reaktionen der wässrigen Phase sowie die Oberflächenkomplexierung und Rücklösung der Eisenhydroxide, die als amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ definiert wurden. Die dritte Modellvariante "OKM + Calcit + Schlammwasser" berücksichtigt darüber hinaus die Lösung

von Calcit. Diesen Ergebnissen wurden entsprechende Modellrechnungen mit den in Abschnitt 5.4.2 diskutierten Modellerweiterungen gegenübergestellt (Abb. 101).

Die beste Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Titrationskurven ergibt sich bei der Modellvariante "OKM + Calcit + Schlammwasser" unter Berücksichtigung der vorgenommenen Modellerweiterungen. Nicht befriedigend gelöst ist die Modellanpassung im schwach sauren Bereich. Die berechnete Calcitlösung findet bei $\text{pH} \approx 7$ statt, während nach den Messwerten (vgl. Abb. 73) dieser Prozess im Bereich $\text{pH} \approx 7 \dots 5$ abläuft.

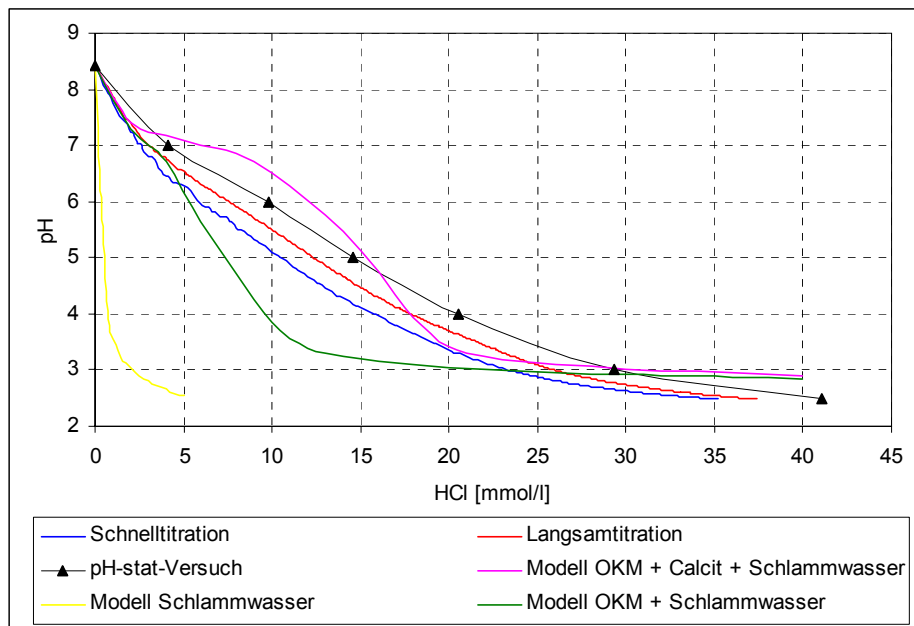


Abb. 100: Ergebnisse der Modellrechnungen für den Schlamm aus der GWRA Pößnitz (Probe A) auf der Grundlage der Standardversion (Oberflächenspezies, Komplexstabilitätskonstanten und Löslichkeitskonstanten) von PHREEQC

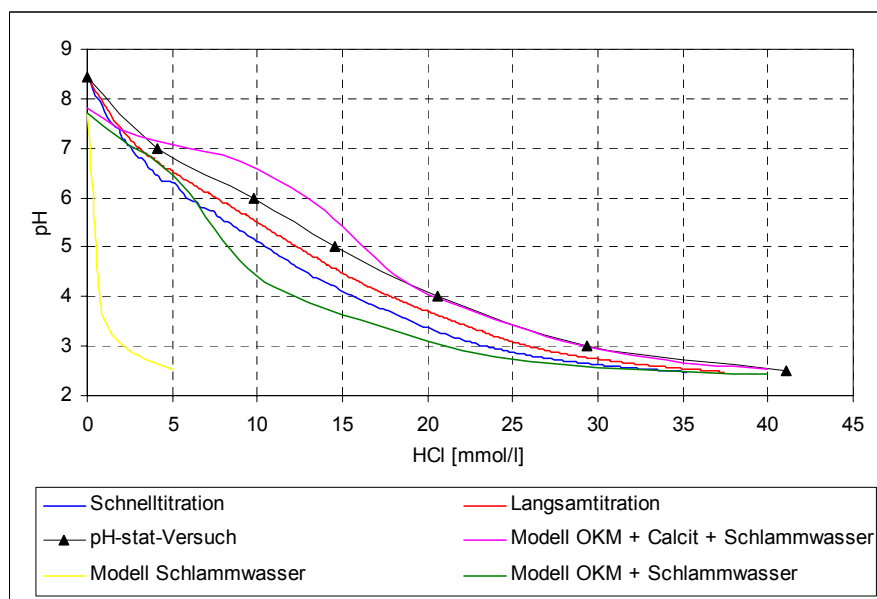


Abb. 101: Ergebnisse der Modellrechnungen für den Schlamm aus der GWRA Pößnitz (Probe A) nach der Modellanpassung

In der Standardversion von PHREEQC konnten die Konzentrationsänderungen der meisten Inhaltsstoffe des Schlammwassers nicht adäquat berechnet werden. Es ergaben sich keine schlüssigen Massebilanzen für die verschiedenen Schlamminhaltsstoffe. Die vorgenommenen Programmweiterungen haben zu Berechnungsergebnissen geführt, bei denen sowohl die pH-abhängige Freisetzung und Festlegung (Abb. 102 im Vergleich zu Abb. 69) als auch die Gesamtgehalte der Elemente im Schlamm (Abb. 103) gut widerspiegelt werden. Mit dem angepassten Schlamm-Modell können die Konzentration im Gesamtschlamm sowie die jeweiligen salinitäts- und feststoffgebundenen Anteile mit guter Näherung berechnet werden.

Die Modellanpassung, insbesondere hinsichtlich der Komplexstabilitätskonstanten, der Zusammensetzung der Eisenhydroxide und ihrer Löslichkeitskonstante, ist für jede Schlammcharge auf Grundlage von Laborversuchen vorzunehmen. Das angepasste Modell kann dann für Berechnungen zum Verhalten des Schlammes in aquatischen Systemen, z. B. bei der Einleitung in Tagebauseen, herangezogen werden.

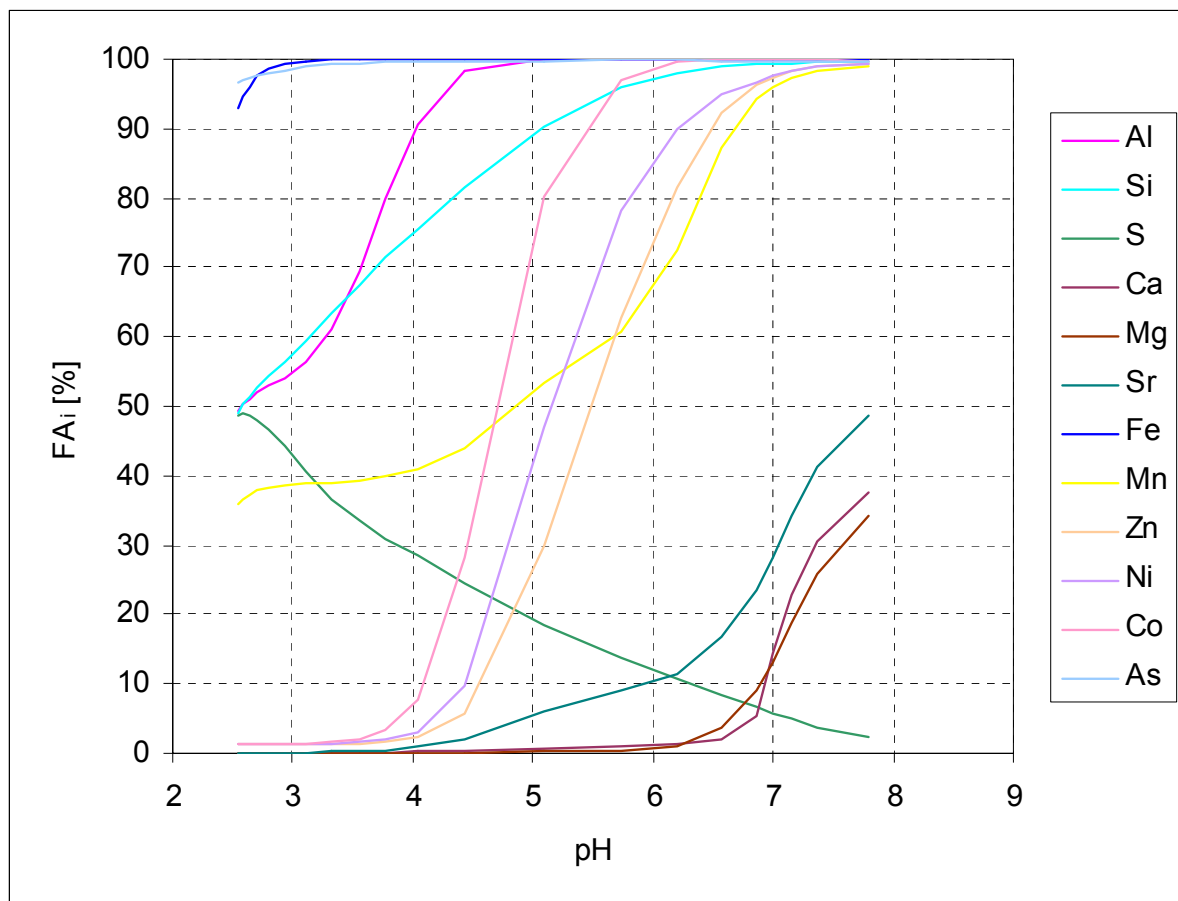


Abb. 102: Berechnete feststoffgebundene Anteile von Schlamminhaltsstoffen der Probe A nach der Modellanpassung in Abhängigkeit vom pH-Wert

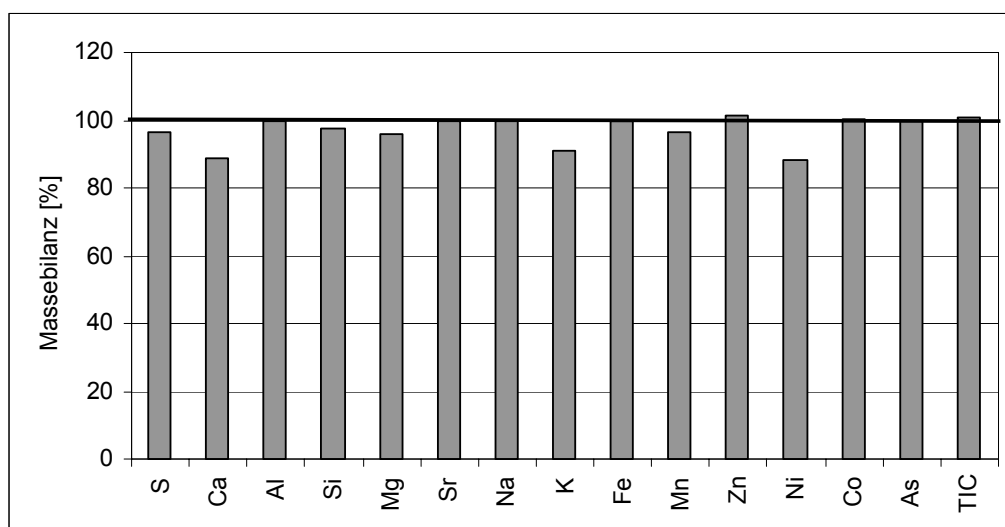


Abb. 103: Verhältnis der modellierten zu den analytisch ermittelten Stoffmengen für den Originalschlamm der Probe A nach der Modellanpassung

Die **Modellanpassung** gelang für verschiedene Schlamminhaltsstoffe unterschiedlich gut. Die Konzentrationsverläufe im Schlammwasser konnten für Fe, Mn, S, Al, Si und As nachvollzogen werden. Die modellierten Freisetzungskurven der Schwermetalle Zn, Ni und Co verlaufen etwas zu steil. Zur besseren Abbildung der realen Verhältnisse scheint die Einführung jeweils einer weiteren, sehr fest gebundenen Oberflächenspezies erforderlich zu sein. Für Magnesium ist eine weitere Modelloptimierung durch die Einführung des magnesiumhaltigen Carbonates Kutnahorit sowie durch die Implementierung eines zweiten Oberflächenkomplexes [SIGG 1979] möglich. In Analogie dazu würde die Berücksichtigung dieses Minerals die Anpassung für Mangan verbessern. Der pH-abhängige Konzentrationsanstieg von Calcium im Schlammwasser bis $\text{pH} \approx 4$ beruht auf der Oberflächenkomplexierung, der Calcitlösung und der Lösung Ca-Si-Phasen. Wahrscheinlich existieren mehrere Calciumcarbonatspezies mit unterschiedlichem Lösungsverhalten. Die Implementierung dieser Festphasen in das Programm PHREEQC erfordert ergänzende phasenanalytische Untersuchungen und thermodynamische Daten.

Eine bessere Modellanpassung für Strontium setzt weiterführende Untersuchungen zu dessen Bindungsform voraus. Die Modellvorstellungen bezüglich TIC sind zusammen mit der Calciumcarbonatproblematik weiter zu entwickeln.

Die etwas zu geringe Gesamtmasse von Kalium im Modellschlamm (Abb. 103) beruht auf dem nicht berücksichtigten feststoffgebundenen Anteil. Die verkürzte Massebilanz von Nickel kann über den gittergebundenen Anteil in den Eisenhydroxiden ausgeglichen werden.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

6.1 Physikalisches Schlamm-Modell

6.1.1 Grundlagen und Möglichkeiten des physikalischen Schlamm-Modells

Das physikalische Schlamm-Modell beschreibt die in den Grubenwasserreinigungsanlagen anfallenden Schlämme. Physikalische Kennwerte der Schlammkomponenten und chemische Analysen des Schlammwassers und Trockenrückstandes werden in einem **Gleichungssystem** zusammengeführt. Damit ist die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Feststoffanteils und der Feststoffdichte sowie die Berechnung des Feststoffgehaltes und der chemischen Zusammensetzung von Schlämmen beliebiger Konsistenz möglich, womit die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Schlammchargen gewährleistet wird.

Die Berechnung der **Dichte der Feststoffe** setzt präzise Messungen der Schlammdichte und des Trockenrückstandes voraus. Für Dünnschlämme existiert ein weniger sensitives Verfahren zur indirekten Bestimmung der Feststoffdichte, das auf dem annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Schlammdichte und dem Feststoffgehalt basiert. Hierbei werden Mehrfachmessungen der Dichte an derselben Schlammcharge für unterschiedliche Grade der Eindickung und Verdünnung ausgewertet. Die Methode zeigt Unschärfen der Dichtemessung auf und liefert Werte für die Feststoffdichte mit einer Genauigkeit von etwa $0,1 \text{ g/cm}^3$.

Die **Dichte des Schlammwassers** hängt maßgeblich von der Salinität und der Temperatur ab. Der Einfluss des Druckes und gelöster Gase kann bei hydrostatischen Drücken, wie sie in GWRA und Tagebauseen herrschen, vernachlässigt werden. Eine Temperaturänderung um 1 K hat bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Änderung der Dichte reinen Wassers um rund $0,0002 \text{ g/cm}^3$ zur Folge. Geringe Temperaturschwankungen führen damit zu signifikanten Dichteänderungen. Gelöste Salze bewirkten einen Anstieg der Wasserdichte, wobei der Effekt im Temperaturbereich von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$ annähernd konstant ist. Bei einer Salinitätserhöhung um $0,13 \text{ g/kg}$ erhöht sich die Schlammwasserdichte um rund $0,0001 \text{ g/cm}^3$.

Die **suspendierten Feststoffe** sind aufgrund der im Vergleich zum Schlammwasser größeren Dichte ein relevanter Einflussfaktor für die **Schlammdichte**. Ein Dünnschlamm mit einem Feststoffgehalt von 1 Ma.-% hat bei einer Feststoffdichte von $3,5 \text{ g/cm}^3$ eine rund $0,007 \text{ g/cm}^3$ höhere Dichte als das entsprechende Schlammwasser. Die Druckabhängigkeit der Feststoffdichte kann vernachlässigt werden. Der Einfluss der Temperatur auf die Feststoffdichte ist bei einem thermischen Dichtegradienten der Feststoffe von rund $0,0001 \text{ g/cm}^3/\text{K}$ nur für Schlämme mit hohen Feststoffgehalten zu berücksichtigen.

6.1.2 Chemische Kennzeichnung der Schlämme aus Lausitzer GWRA

Bei den in GWRA anfallenden Eisenhydroxidschlämmen handelt es sich um Dünnschlämme mit **Feststoffgehalten** um 1 Ma.-% . Dagegen weisen Carbonatreiche Schlämme und Schwertmannitschlämme mit Feststoffgehalten von etwa 10 bis 20 Ma.-% ein deutlich besseres Entwässerungsverhalten auf. Die **gravitative Entwässerung** der Schlämme in den Absetzbecken der GWRA ist mit Restwassergehalten von 80 bis über 99 % limitiert.

Die Altschlämme in den Stapelbecken sind durch Wassergehalte gekennzeichnet, die in der gleichen Größenordnung bzw. geringfügig unter denen der entsprechenden Frischschlämme liegen. Eine signifikante Reduzierung des Wasseranteils ausschließlich durch gravitative Entwässerung in den Stapelbecken erfolgt nicht. Natürliche **Frost-Tau-Prozesse** bieten sich zur Senkung des Wassergehaltes an.

Die Salinität der **Schlammwässer** bewegt sich im Bereich von ca. 0,3 bis 5 g/kg. Hauptionen sind Calcium und Sulfat, gefolgt von Magnesium und Hydrogencarbonat. Lokal treten Natrium und Chlorid in erhöhten Konzentrationen auf. Die Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe von entsprechenden Frisch- und Altschlämmen unterscheidet sich nur unwesentlich.

Der **Feststoffanteil** der Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme wird von Eisen und Calcium dominiert. Silicium (bis 6 Ma.-%) und Aluminium (bis 2,5 Ma.-%) und organisch gebundener Kohlenstoff (bis 5 Ma.-%) sind stets in erheblichen Mengen vorhanden. Anorganischer Kohlenstoff liegt im Wesentlichen als Calciumcarbonat vor. Eisenhydroxidschlämme sind durch TIC-Werte bis 3 Ma.-% gekennzeichnet. In dominant carbonathaltigen Mischschlämmen und Carbonatschlämmen wurden bis 7 Ma.-% TIC gemessen. Der Gehalt an Schwefel und Mangan liegt unter 0,5 Ma.-% und der von Magnesium unter 0,7 Ma.-%. Schwermetalle und Arsen sind in geringen Mengen enthalten (zusammen < 0,2 Ma.-%). Erhöhte Gehalte dieser Elemente sind nur bei besonders belasteten Rohwässern zu erwarten. Zink, Nickel und Cobalt sind die wichtigsten Schwermetalle.

Die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase des **Schwertmannitschlammes** unterscheidet sich von der neutraler und schwach alkalischer Schlämme. Hervorzuheben sind v. a. die deutlich höheren Metall-, Schwermetall- und Kieselsäurekonzentrationen. Neben Sauerstoff und Wasserstoff besteht der Feststoff des sauren Schwertmannitschlammes fast ausschließlich aus Eisen und Schwefel.

Das Säurepuffervermögen der neutralen und schwach alkalischen Schlämme hängt stark vom Feststoffgehalt ab. Die wässrige Phase der Schlämme trägt mit **Säurekapazitäten** $K_{S4,3}$ von etwa 0,6 bis 2,6 mmol/l nur zu einem geringen Teil zum Säurepuffervermögen der Schlämme bei, für die Werte zwischen $K_{S4,3} = 18$ mmol/l und $K_{S4,3} = 1500$ mmol/l gemessen wurden.

Bei Schlämmen mit leicht abbaubaren organischen Inhaltsstoffen kommt es in den Stapelbecken infolge Respiration und Carbonatisierung zu einer Erhöhung der Pufferkapazität. Die Säurekapazität des Schlammwassers erhöht sich in diesen Fällen durch Freisetzung von Hydrogencarbonat.

Die wässrigen Phasen der neutralen und schwach alkalischen Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme befinden sich annähernd im **Calcit**-Sättigungsbereich. Die Kristallisation von **Gips** ist nur in Schlämmen der GWRA Tzschelln beobachtet worden.

6.1.3 Methodische Aspekte des physikalischen Schlamm-Modells

Die Anwendung des physikalischen Schlamm-Modells setzt die analytische Ermittlung grundlegender **Kennwerte** voraus. Der Trockenrückstand bzw. Wassergehalt und die Dichte des Originalschlammes sind zwingend erforderlich. Wird bei Analysen auf teilentwässerte Proben (z. B. Filterkuchen) zurückgegriffen, muss der jeweilige Trockenrückstand bestimmt werden. Die Dichte des Schlammwassers sollte analysiert werden, zumal sie als Plausibilitätskriterium für die chemischen Analysen dienen kann. Bei genauer Kenntnis der Salinität ist eine Berechnung der Schlammwasserdichte möglich. Untersuchungen der Zusammensetzung des Schlammes, Schlammwassers und Feststoffanteils erfordern chemische Analysen des Schlammwasserfiltrats und Trockenrückstandes.

Die Salinität des Schlammwassers kann als Filtrattrockenrückstand bestimmt oder aus Schlammwasseranalysen berechnet werden. Bei der Betrachtung **wässriger Systeme** (Schlamm, Schlammwasser, Filterkuchen) empfiehlt sich die Berechnung aus den analytisch ermittelten Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe. Zur Interpretation der Analyseergebnisse des **Trockenrückstandes** und für Berechnungen mit der Trockenmasse als Bezugsgröße ist der Filtrattrockenrückstand besser geeignet. Für Betrachtungen zu physikalischen Eigenschaften von Schlämmen (z. B. Schlammsetzung) liefert der Filtrattrockenrückstand als kostengünstiger Kennwert hinreichend genaue Ergebnisse.

Der **Salinitätsanteil am Trockenrückstand** kann durch mechanisches Abtrennen des Schlammwassers vor der Trocknung verringert werden. Bereits eine Teilentwässerung der Dünnschlämme auf Wassergehalte von 90 ... 95 % führt zur Annäherung der chemischen Zusammensetzung von Trockenrückstand und Feststoffanteil. Bei Elementen, die im Schlamm überwiegend gelöst vorliegen, ist trotz Teilentwässerung ein hoher Anteil der analytisch ermittelten Konzentrationen im Trockenrückstand an Salzbindungen gebunden. In diesen Fällen muss die Stoffkonzentration im Feststoff durch eine rechnerische Korrektur ermittelt werden.

Die Präzision der **Dichtebestimmung** ist für das physikalische Schlamm-Modell von grundlegender Bedeutung. In UNIMETER (2005) werden Verfahren der Dichtemessung diskutiert. Danach bieten sich für unterschiedlich wasserhaltige Schlämme Messungen mit Pyknometern an. Dichtebestimmungen sind bei Temperaturen durchzuführen, die den betrachteten Systemen (GWRA, Tagebausee) oder Referenztemperaturen (20 °C, 25 °C) entsprechen.

Der wenig veränderliche Gradient der Thermogravimetriekurven bis über 140 °C hinaus und die Abhängigkeit des analytisch ermittelten Wassergehaltes von der Dauer und Temperatur der Trocknung sind auf fließende Übergänge der Bindungskräfte der Matrix für Wasser zurückzuführen. Daraus ergibt sich ein grundlegendes Problem für die Bestimmung des Wassergehaltes: Wird bei der Trocknung strukturgebundenes Wasser der Eisenhydroxide abgegeben? Welche Trocknungstemperatur spiegelt den **Anteil der Bulk-Lösung** im Schlamm wider?

Die phasenanalytischen Untersuchungen zeigten, dass eine Bestimmung des **Trockenrückstandes** nach DIN EN 12880, d. h. bei 105 °C bis zur Massekonstanz, nicht zu Veränderungen der Struktur der Eisenhydroxide und zu damit verbundenen Masseverlusten führt. Im Sinne der Vergleichbarkeit von Schlammuntersuchungen sollte dieses Verfahren

generell zur Probenvorbereitung für die chemische Feststoffanalytik eingesetzt werden. Für spezielle phasenanalytische Untersuchungen, die andere Trocknungstemperaturen erfordern, ist der Wassergehalt in Anlehnung an DIN EN 12880 für diese Temperaturen explizit zu bestimmen.

Aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit in der dichten, feinporigen Matrix wird das Wasser langsam freigesetzt. Neben der Trocknungstemperatur kommt deshalb der Dauer der Probentrocknung und damit dem Kriterium des Erreichens der **Massekonstanz** eine besondere Bedeutung zu.

Die **vertikale Zonierung** der in Tagebauseen eingeleiteten Schlämme kann nur bei tiefenorientierter Beprobung adäquat widerspiegelt werden. Der zum Liegenden des Schlammkörpers steigende Anteil an Fremdmineralen macht den Trockenrückstand und den Feststoffgehalt der Schlämme als Bezugsgröße für viele Betrachtungen unbrauchbar. Aussagefähiger sind Stoffmengenverhältnisse der verschiedenen Elemente zu Eisen.

6.2 Mineralogisches Schlamm-Modell

6.2.1 Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel

Die silicatischen Verunreinigungen des Rohstoffes der Branntkalkherstellung werden beim Brennprozess in Abhängigkeit von der Korngröße vollständig oder peripher in **Zementkomponenten** und weitere **Calciumsilicate** umgewandelt. Rund 7 Ma.-% des im Rohstoff enthaltenen Calciumoxids werden beim Kalkbrennen in dieser Form festgelegt. Rankinit $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und Belit $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sind die dominierenden Minerale, die sich aus den klastischen Verunreinigungen bilden. Die Zementphasen und Neubildungen von Calciumsilicaten reduzieren den **Wirkungsgrad** der Flockungsmittel.

Die reliktschen Primärminerale und die Artefakte aus dem Herstellungsprozess der Flockungsmittel werden in den Absetzbecken zusammen mit den Eisenhydroxidflocken sedimentiert. Die **flockungsmittelbedingten Masseanteile am Feststoff der Schlämme** können relevante Größenordnungen annehmen. Vor dem Hintergrund hoher Eisengehalte in den Schlämmen spielt das Eisen aus den Flockungsmitteln mit bis zu 0,4 Ma.-% der Feststoffe dabei eine geringe Rolle. Dagegen kann Kalium zu einem hohen Prozentsatz auf die Flockungsmittel zurückgeführt werden. Bei Aluminium (bis $\approx 0,3$ Ma.-% F), Silicium (bis ≈ 1 Ma.-% F), nicht carbonatisch gebundenem Calcium (bis ≈ 3 Ma.-% F) und Calcit (bis ≈ 1 Ma.-% F) sind diese Anteile für Massebilanzen zu berücksichtigen.

Beim Einsatz der Flockungsmittel Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat kommt es in den Absetzbecken der GWRA zur **Hydratation der Zementkomponenten** unter Bildung von Calciumsilikathydraten. Bei der Hydratation wird ein Teil des in den Zementphasen gebundenen Calciumoxids wieder als Calciumhydroxid freigesetzt. Der längerfristig in Form von Zementphasen und Calciumsilicaten fixierte Anteil des Calciumoxids aus dem Rohstoff beträgt rund 6,5 Ma.-% vom Gesamtgehalt an CaO. Die Hydratation und anschließende **Carbonatisierung** im sedimentierten Schlamm der GWRA erfolgt überwiegend langsam. Sie setzt sich in den Stapelräumen fort.

Weniger als 10 % des **organischen Kohlenstoffs** im Feststoff der Schlämme sind auf die Flockungshilfsmittel zurückzuführen.

6.2.2 Charakterisierung des Feststoffanteils der Eisenhydroxidschlämme

Bei der Behandlung von eisenhaltigen Grubenwässern mit CaO und Ca(OH)_2 fallen Ferrihydrit und Goethit aus. Die wenige Nanometer großen **Eisenhydroxidpartikel** agglomerieren zu kugelförmigen Gebilden, deren Durchmesser 10 bis 50 μm erreichen kann. Diese Partikel bilden bei weiter abnehmendem Wassergehalt zuerst isolierte Cluster, danach Ketten und zuletzt netz- und wabenartige Strukturen (Abb. 104). Bei weiterer Entwässerung bleiben wassergefüllte Poren zurück, die untereinander keinen hydraulischen Kontakt mehr aufweisen, wodurch der weiteren Eigenentwässerung der Schlämme Grenzen gesetzt sind.

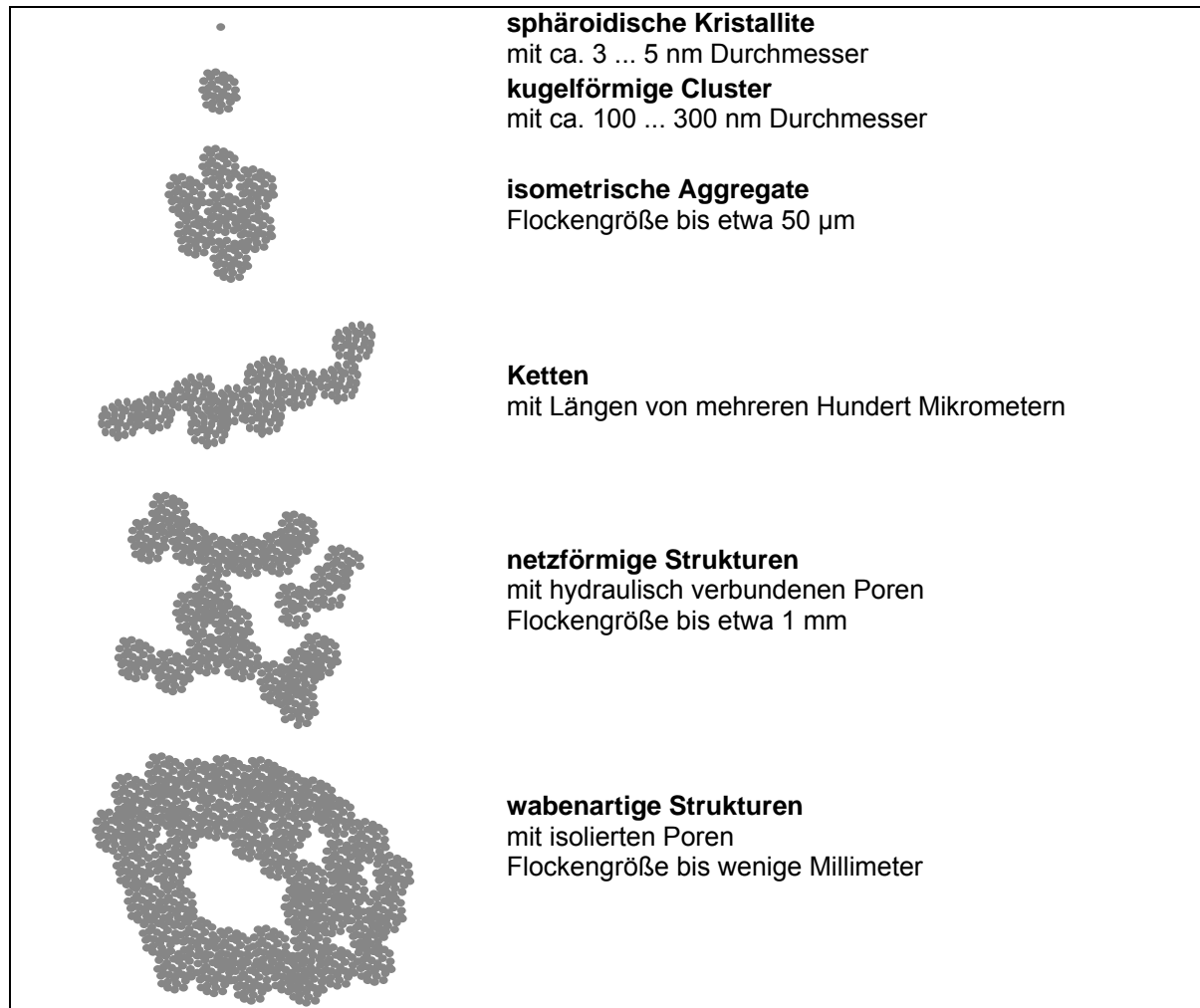


Abb. 104: Schematische Darstellung der Agglomerationsgrade von Ferrihydrit/Goethit

Neben Eisen werden viele weitere Wasserinhaltsstoffe in z. T. beträchtlichen Größenordnungen ausgefällt. Dabei spielen **separate Festphasen** wie Calcit und Gips, **Oberflächenkomplexe** am Ferrihydrit und Goethit und der Einbau in die **Gitterstrukturen** der Eisenhydroxide eine wichtige Rolle. **Primärminerale** werden v. a. mit den Flockungsmitteln und den Rohwässern eingetragen und in den GWRA sedimentiert.

Der **Feststoffanteil** der Eisenhydroxidschlämme wird durch eine kryptokristalline Matrix und darin eingebettete kristalline und organische Partikel gekennzeichnet.

Die **kryptokristalline eisenhaltige Matrix** ist ein Gemisch von Ferrihydrit und Goethit mit Partikelgrößen von etwa 3 ... 5 nm. Eine Vielzahl weiterer Elemente wie Ca, Si, Al, Mg, Mn, S tritt darin fein verteilt auf, ohne dass eigenständige Festphasen dieser Elemente nachgewiesen werden konnten. Die chemischen und phasenanalytischen Untersuchungen weisen auf eine kryptokristalline Calciumcarbonatphase hin.

Die **Bindungskapazität** von Ferrihydrit/Goethit für Additive in Form von Gitterbestandteilen und als Oberflächenkomplexe liegt bei etwa 0,6 Fremdatome pro Fe-Atom.

Silicium und **Aluminium** sind in hohen Konzentrationen in den Eisenflocken als Oberflächenkomplexe gebunden. Aufgrund der hohen Elementverhältnisse zu Eisen wird von einem teilweisen Einbau in die Kristallgitter von Ferrihydrit/Goethit ausgegangen. Während Aluminium vollständig ausfällt, wird die Kieselsäurefällung durch die Eisenkonzentration des Rohwassers limitiert.

Calcit ist das wichtigste **Carbonat**. Daneben gibt es Hinweise auf geringe Anteile der eisenhaltigen Carbonate Ankerit und Siderit sowie des magnesium- und manganhaltigen Kutnahorits. Es treten mehrere Generationen von Calcit auf. Nickel, Cobalt, Zink bilden bei der Grubenwasserbehandlung möglicherweise Hydroxycarbonate.

Sulfate spielen in den Schlämmen der GWRA eine geringe Rolle. Gips bildet sich nur bei hoch mineralisierten Rohwässern. Seine Kristallisation verläuft langsam und führt erst in den Stapelräumen zu relevanten Gehalten. Als weiteres sulfathaltiges Mineral tritt akzessorisch Celestin auf.

In geringen Mengen werden Schwefel, Magnesium, Mangan und Phosphor mit den Eisenflocken ausgefällt. Während im Rohwasser gelöstes Phosphat vollständig eliminiert wird, ist die **Mitfällung** von Sulfat, Magnesium und Mangan limitiert.

6.2.3 Einfluss des Trocknungsprozesses auf den Trockenrückstand und die Festphasen

Zwischen gefriergetrockneten sowie bei 25 °C und 40 °C getrockneten Schlammproben bestehen keine Unterschiede im **Mineralbestand**. Erste Phasenumwandlungen treten im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 105 °C auf. Die Struktur von **Ferrihydrit** und **Goethit** verändert sich durch die Probentrocknung bis 105 °C nicht.

Salinitätsbedingte Mineralneubildungen aus der Schlamm Trocknung lassen sich in den Trockenrückständen analytisch nur schwer nachweisen. Die Bindungsform vieler aus dem Schlammwasser ausfallenden NebenkompONENTEN ist nicht bekannt. Der Salinitätsanteil im Trockenrückstand wird überwiegend von Sulfaten, Carbonaten und Chloriden gebildet. Die wasserhaltigen quartären Minerale geben im weiteren Verlauf des Trocknungsprozesses dieses Kristallwasser wieder teilweise oder ganz ab. Als **Artefakte** wurden Gips, Bassanit und Calcit in Trockenrückständen nachgewiesen. Im Schlammwasser gelöstes Hydrogencarbonat wird rund zur Hälfte als Festphase ausgefällt.

Kieselsäure und **organischer Kohlenstoff** sind im Feststoffanteil der Schlämme enthalten. Eine Unterscheidung der Ausfällungen aus dem Schlammwasser von den primären Festphasen ist kaum möglich.

In das mineralogische Schlamm-Modell werden Salze als **Modellphasen** aufgenommen. Für Magnesium wird eine Ausfällung als wasserhaltiges Sulfat vermutet. Hexahydrit und Kieserit sind mögliche Festphasen. Strontium wird als Coelestin berücksichtigt. Diese Modellphase wird durch den Nachweis von SrSO_4 in den Schlammproben gestützt. Für die Modellphasen Halit und Sylvin sowie die wasserfreien Salze Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat gelang der mineralogische Nachweis in den getrockneten Schlammproben bisher nicht. Gestützt werden die Annahmen durch Untersuchungen von Ausblühungen auf Kippensedimenten des Tagebaues Gräbendorf, bei denen das ammoniumhaltige Sulfat Tschermigit $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden konnte. Bei Evaporationsversuchen fielen aus Porenwässern von Kippensedimenten u. a. Hexahydrit $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und komplexe Alkali-Erdalkali-Sulfate wie Syngenit aus (UHLMANN et al. 1998).

6.2.4 Klassifizierung der Festphasen

Die physikalisch-chemischen und mineralogischen Untersuchungen von Schlämmen aus GWRA der Lausitz bestätigen die u. a. von BROWN, SKOUSEN & RENTON (1994a,b,c) getroffene Feststellung, dass unterschiedliche AMD und Behandlungstechnologien zu Schlämmen mit spezifischen Eigenschaften führen. Selbst innerhalb einer GWRA ist die Schlammzusammensetzung räumlich und zeitlich nicht konstant. Ursachen für die Heterogenität der Schlämme sind:

- Änderungen im technologischen Regime der Wasserbehandlung wie z. B. eine diskontinuierliche Zugabe der Flockungsmittel,
- wechselnde Mischungsanteile von Wässern verschiedener Herkunft,
- unterschiedlich starker Eintrag fester Partikel,
- vertikale und laterale Differenzierung beim Sedimentationsprozess der Feststoffe,
- veränderliche Beschaffenheit der Zulaufwässer zu den GWRA.

Der Nachweis und die Quantifizierung der Festphasen wird darüber hinaus durch eine Reihe objektiver Faktoren erschwert:

- kryptokristalline, röntgenamorphe Struktur von Ferrihydrit, Goethit, Calcit,
- geringe Kristallitgröße der meisten Minerale,
- geringer Masseanteil vieler Festphasen,
- an Eisenoxiden/-hydroxiden als Oberflächenkomplex gebundene Ionen und Moleküle,
- stoffliche Veränderungen beim Trocknungsprozess der Proben.

Die Kenntnis der grundlegenden Prozesse der Schlammbildung und -umwandlung erleichtert die Interpretation von physikalisch-chemischen Untersuchungsergebnissen. Das auf **genetischen** Aspekten beruhende mineralogische Schlamm-Modell (Tab. 10) ist damit eine wesentliche Grundlage für die Ansprache der Festphasen und deren Zuordnung zu

Bildungsräumen. Als grundsätzlicher Ansatz wurde eine Untergliederung der Festphasen in vier räumlich und zeitlich definierte Gruppen gewählt:

- primäre Festphasen,
- sekundäre Festphasen,
- tertiäre Festphasen und
- quartäre Festphasen.

Primäre Festphasen werden bereits als feste Stoffe in die Wasserbehandlungsanlagen eingetragen. Dazu zählen mineralische und organische Schwebstoffe der Zulaufwässer und nicht gelöste Bestandteile der Flockungsmittel. Flockungshilfsmittel werden definitionsgemäß den primären Festphasen zugeordnet.

Unter **sekundären** Festphasen werden Mineralneubildungen in den GWRA verstanden. Neben Eisenhydroxiden, Carbonaten und sonstige Salzausfällungen gehören Hydratationsprodukte der Flockungsmittel zu dieser Gruppe.

Zu den **tertiären** Festphasen werden Umwandlungsprodukte und Mineralneubildungen in den Verbringungsräumen der Schlämme gezählt. Sie bilden sich im Wesentlichen bei langsam ablaufenden Prozessen, die unter dem Begriff "Schlammalterung" zusammengefasst werden. Eingetragenes klastisches und organisches Material natürlicher und/oder anthropogener Herkunft wird ebenfalls dieser Rubrik zugeordnet.

Zur eindeutigen Unterscheidung von den Feststoffen in den Schlämmen werden unter **quartären** Festphasen bei der Probenbehandlung gebildete Minerale verstanden. Sie sind Bestandteil der zu untersuchenden Proben und müssen als Artefakte erkannt werden. Ihre Bildung ist auf Kristallisation aus der flüssigen Phase bei der Trocknung oder thermische Umwandlungen beim Trocknungsprozess zurückzuführen. Das Verständnis dieser Vorgänge ist für Rückschlüsse auf die Schlammzusammensetzung bedeutsam.

Tab. 10: Genesemodell für Frisch- und Altschlämme aus GWRA der Lausitz

zeitliche Gliederung	Bildungs- bzw. Sedimentations- raum	Herkunft	Voraussetzung	Prozess	Festphasen der Eisenschlämme		
primär	GWRA	Schwebstoffe im Grubenwasser	Eintrag mit dem Zulaufwasser	Sedimentation	Organik: Mikroorganismen, Pollen, Samen, pflanzlicher Detritus, Kohle und kohlige Sedimentpartikel klastisches Material: Quarz, Feldspäte, Schichtsilicate etc. Eisenflocken: Ferrihydrit, Goethit, Schwertmannit, Jarosit		
		zugegebene Flockungshilfsmittel	Flocculation	Flockung	Bindung von Polyacrylamid und Eisenhydroxidflocken		
		Flockungsmittel	Neutralisation	Sedimentation ungelöster Bestandteile	reliktische Minerale: Quarz, Feldspäte, Calcit, Coelestin FM: Portlandit, Calciumoxid, reliktische Carbonate Zementminerale: Belit, Rankinit, Grossit, Tricalciumaluminat, Wollastonit, Calciumferrit, Calciumaluminatferrit, Alit sonstige Artefakte: Aschepartikel		
sekundär	GWRA	gelöste Stoffe im Zulaufwasser und aus FM	Belüftung	Oxidation/ Hydrolyse/ Fällung	pH-sauer: Schwertmannit, Goethit, Jarosit pH-neutral: Ferrihydrit, Goethit, Magnetit; Mitfällung von Al, Si, Ca, Mn, Mg, S etc.		
			Belüftung/ Neutralisation				
			Sättigung		Fällung (Entcarbonisierung) Fällung (Phosphatfällung) Fällung (Sulfatfällung)	Calcit, Siderit, Ankerit, Kutnahorit Calciumphosphat Gips (nur bei hoch mineralisierten Wässern), Ettringit	
		Zementphasen der FM und gelöste Stoffe	Hydratation der Zementphasen	Lösung/Fällung	CSH, Portlandit, Calciumaluminathydrate, Hydrogranat, Gibbsit, Ettringit, Eisenettringit, Gips		
			Carbonatisierung der Hydratphasen	Lösung/Fällung	Calcit, Silicagel, Gibbsit, Gips, Ferrihydrit		
		tertiär	Stapelraum	Ferrihydrit, Schwertmannit	Schlammalterung	Lösung/Fällung	Goethit
				organikhaltiger Schlamm	Respiration organischer Substanz Eisenreduktion	Reduktion/ Lösung/ Diffusion/ Oxidation/ Hydrolyse/ Fällung (kleiner Eisenkreislauf)	schwach pH-sauer bis schwach alkalisch: Ferrihydrit, Goethit stark pH-sauer: Schwertmannit, Goethit, Jarosit
Respiration organischer Substanz, Eisen- und Sulfatreduktion	Reduktion/ Lösung/ Diffusion/ Fällung (kleiner Eisenkreislauf)				Hydrotroilit, Melnikovit		
Respiration organischer Substanz	Fällung (Carbonatisierung)				Calcit, Ankerit, Siderit		
Schlammwasser	Sättigung			Fällung	Gips (nur bei hoch mineralisierten Wässern)		
Fremdstoffe	Eintrag aus Böschungen, mit Fließgewässern, über Luftpfad, durch Einspülungen			Sedimentation, gravitative Differenzierung	Organik: Mikroorganismen, Pollen, Samen, pflanzlicher Detritus, Kohle und kohlige Sedimentpartikel, Abwasser, Kohletrübe klastisches Material: Quarz, Feldspäte, Schichtsilicate etc. Industrierückstände: Asche, Neutralisationsmittel, Rotschlamm		
quartär	Labor	Grundwasser	advective Durchströmung	Fällung (Carbonatisierung)	Calcit		
		Schlammwasser	Trocknung	Fällung	Gips, Calcit, Hexahydrit, Halit, Sylvin		
		Trockenrückstand	Erwärmung	thermische Dehydration	Bassanit, Kieserit		



Hauptbestandteil



Nebenbestandteil



akzessorische Festphase



unterschiedliche Anteile



vermutete Festphase

6.2.5 Genese der Festphasen und Bindungsformen der Elemente im Feststoff und Trockenrückstand der Schlämme

6.2.5.1 Eisen

Gelöstes Eisen fällt in den GWRA bei alkalischer Behandlung fast vollständig aus. In den Trockenrückständen teilentwässerter Schlämme ist es zu rund 100 % auf den Feststoffanteil zurückzuführen. Der salinitätsbedingte Eisenanteil in Trockenrückständen von Eisenhydroxid- und Carbonatschlämmen kann wegen der sehr geringen Eisenkonzentration im Schlammwasser vernachlässigt werden. Diese Aussage gilt trotz der hohen Eisenkonzentration in der wässrigen Phase wegen der besseren Eigenentwässerung und der daraus resultierenden höheren Feststoffgehalte auch für Schwertmannitschlämme.

Wichtigste Festphasen sind **Ferrihydrit** (bis ≈ 80 Ma.-%) und **Goethit** (bis ≈ 10 Ma.-%). Daneben können sich geringe Mengen (bis ≈ 1 Ma.-%) **Magnetit** und Eisencarbonate wie **Ankerit** und **Siderit** bilden. Im sauren Milieu erfolgt pH-abhängig eine teilweise Festlegung in Form von Eisenhydroxysulfaten (**Schwertmannit**, **Jarosit**) und untergeordnet als **Goethit**. Mit rund 30 ... 50 Ma.-% F ist Eisen das Hauptelement im Feststoffanteil der Eisenhydroxid- und Schwertmannitschlämme. Bei steigendem Calcitanteil sinkt der Eisengehalt in den Carbonatschlämmen bis auf wenige Masseprozent der Feststoffe.

Während sich im sauren Milieu sehr reine Eisenminerale bilden, sind die Eisenhydroxide der GWRA durch die Mitfällung fast aller gelösten Wasserinhaltsstoffe in z. T. beträchtlichen Größenordnungen gekennzeichnet. Die Bindungsformen dieser Komponenten sind nicht restlos aufgeklärt. Neben der Oberflächenkomplexierung ist insbesondere für Silicium und Aluminium auch der Einbau in die Kristallgitter von Bedeutung.

Ein geringer Teil des Eisens wird mit Primärmineralen eingetragen. In diesem Zusammenhang können Eisenflocken (Ferrihydrit, Goethit, Schwertmannit, Jarosit) in den Sumpfungswässern von Bedeutung sein. Außerdem enthalten die Flockungsmittel eisenhaltige Minerale wie **Calciumferrit** und **Calciumaluminatferrit**. Durch Hydratation und Carbonatisierung entstehen daraus **Eisenettringit** und **Ferrihydrit**.

In den Stapelräumen verringert sich der Eisengehalt durch den Eintrag von eisenarmen tertiären Mineralen infolge "Verdünnung". Chemisch ist Ferrihydrit unter pH-neutralen Verhältnissen sehr stabil. Die Umwandlung in Goethit läuft aufgrund der Additive extrem verzögert ab bzw. wird gänzlich unmöglich. Eine signifikante Rücklösung von Ferrihydrit unter oxischen Verhältnissen findet erst bei pH-Werten $\leq 2,5$ statt. Schwertmannit wandelt sich in aquatischen Systemen unter Säurefreisetzung langsam in Goethit um.

Enthalten die Eisenschlämme leicht abbaubare Organik, führt das in den Verbringungsräumen (Tagebauseen, Stapelbecken) zur reduktiven Rücklösung von Eisenhydroxiden, zur Sulfatreduktion und zur Bildung amorpher Eisenmono- und -disulfide wie Hydrotroilit $\text{FeS} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ und Melnikovit $\text{FeS}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (LISSNER & THAU 1956). Hierbei spielen die kleinräumigen hydraulischen Wechselwirkungen zwischen Grundwasser, Schlammkörper und Seewasser eine Rolle (UHLMANN & BÜTTCHER 2002). Durch Diffusion und Advektion in den Seewasserkörper transportiertes Fe^{2+} kann dort in Abhängigkeit von den hydrochemischen Verhältnissen als Eisensulfid bzw. nach Oxidation als Schwertmannit,

Jarosit, Ferrihydrit, Goethit ausfallen. Im Umfeld organischer Verbindungen bilden sich Fe(II)-Carbonate wie Ankerit.

6.2.5.2 Silicium

In sauren Schwertmannitschlammten ist kaum Silicium enthalten. Die geringen Anteile von $< 1 \text{ Ma.-% F}$ können auf silicatische Schwebstoffe in den Rohwässern zurückgeführt werden. Dagegen weisen die Eisenhydroxidschlammte der GWRA im Feststoff Siliciumkonzentrationen bis etwa 6 Ma.-% auf. Diese resultieren überwiegend aus einer chemischen Fällung der im Zulaufwasser gelösten Kieselsäure mit Eisen, wobei das Bindungsvermögen von Silicium am Eisen durch ein molares Verhältnis von etwa $\text{Fe} : \text{Si} = 2,6 : 1$ limitiert ist. Der Grad der Kieselsäurefällung in GWRA wird wesentlich durch das Verhältnis Fe/Si im Zulaufwasser bestimmt. Bei sehr eisenreichen Wässern erfolgt die Siliciumfällung annähernd vollständig. Zunehmender Eisenüberschuss hat eine Verringerung der Masseanteile von Silicium in den Eisenhydroxidschlammten auf ≈ 1 bis 2 Ma.-% F zur Folge. In dieser Größenordnung liegen auch die entsprechenden Werte für Carbonatschlammte, wobei in diesen Fällen eine "Verdünnung" durch Calcit die Ursache für die geringeren Siliciumgehalte ist.

Hauptsächliche Bindungsformen von Kieselsäure am Eisenhydroxid sind innersphärische Oberflächenkomplexe wie



und **Siliciumoxid-Tetraeder im Kristallgitter** der Eisenhydroxide. Aufgrund der geringen Kristallitgröße ist eine Unterscheidung **oberflächenkomplexierter Kieselsäure** von Gitterbestandteilen problematisch.

Etwa $10 \dots 20 \%$ des Siliciums im Feststoff der frischen Eisenhydroxidschlammte werden als Primärminerale eingetragen. Dabei spielen **Schichtsilicate** wie **Tonminerale**, die als Schwebstoffe in die GWRA gelangen, eine untergeordnete Rolle. Die Einwehung von Silicaten im Bereich der GWRA ist vernachlässigbar. Der überwiegende Teil des an die Primärminerale gebundenen Siliciums wird durch den Zusatz der Flockungsmittel generiert. Dabei handelt es sich v. a. um hydraulisch wirksame **Zementphasen** wie **Belit** und inerte Silicate wie **Rankinit**. Bei der bereits im Absetzbecken beginnenden Hydratation und Carbonatisierung der Zementphasen bilden sich **CSH-Phasen** und **Silicagel**.

Im Vergleich zu den entsprechenden Frischschlammten weisen Altschlammte häufig erhöhte Siliciumgehalte auf. Der Anstieg wird durch den Eintrag von **Tertiärmineralen** hervorgerufen und fällt in reinen Absetzbecken deutlich geringer aus als in Tagebauseen und bei der Verspülung von **Industrierückständen** wie Asche und Schlacke. In Tagebauseen bildet sich ein ausgeprägter vertikaler Gradient des Tertiärmineralanteils im eingespülten Eisenhydroxidschlamm heraus. Entsprechend nimmt die Siliciumkonzentration zum Liegenden der Schlammkörper zu.

Aufgrund der hohen Konzentration in den Eisenhydroxidschlammten ist das Silicium in Trockenrückständen entsprechender Schlammproben zu nahezu 100% feststoffgebunden. Der salinitätsbedingte Anteil dieses Elementes erreicht in Abhängigkeit vom Entwässerungsgrad lediglich beim Schwertmannitschlamm bis ca. 10% des gesamten Si im

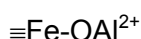
Trockenrückstand. Die aus dem Schlammwasser bei der Probentrocknung ausfallende Kieselsäure kann in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur und -dauer unter Wasserabgabe zu SiO_2 umgewandelt werden.

6.2.5.3 Aluminium

Aluminium ist im Feststoff von saurem Schwertmannitschlamm nur in Spuren enthalten. Hauptquelle sind geringe Mengen **aluminiumhaltiger Primärminerale**. Die Trockenrückstände werden darüber hinaus durch einen minimalen salinitätsbedingten Aluminiumanteil gekennzeichnet. Wegen der guten Eigenentwässerung von Schwertmannitschlamm stammt nur etwa ein Zehntel des Gesamtvorrates an Aluminium im Trockenrückstand von Originalschlämmen aus dem Schlammwasser.

In den Eisenhydroxidschlämmen beträgt der Anteil von Aluminium bis zu 2,5 Ma.-% F. Er hängt wesentlich von der Aluminiumkonzentration und damit vom pH-Wert der Rohwässer ab. Daneben liefern Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat mit bis zu 0,3 Ma.-% Aluminium im Feststoff der Schlämme relevante Mengen. Aluminium tritt in diesen Flockungsmitteln in Form von Aluminaten auf (**Grossit**, **Tricalciumaluminat**, **Calciumaluminatferrit**). Durch Hydratation und Carbonatisierung der Zementphasen können sich u. a. die aluminiumhaltigen Festphasen **Calciumaluminathydrate**, **Hydrogranat**, **Gibbsit**, **Ettringit** bilden. Der Eintrag von Primärmineralen als Schwebstoffe und Einwehungen spielt für die Frischschlämme eine untergeordnete Rolle.

Wie Eisen wird Aluminium in GWRA zu rund 100 % gefällt. Dabei bilden sich keine eigenständigen Festphasen. Aluminium ist vielmehr mit den Eisenhydroxiden in Form von **Oberflächenkomplexen**



und **isovalenter Diadochie** assoziiert. Neben punktförmigen Defekten sehen SCHULZE & SCHWERTMANN (1984) mehr oder weniger geordnete aluminiumreiche kohärente Zonen im Kristallgitter als bedeutende Bindungsform an. Diese **Domänen** sind entlang der c-Achse ausgerichtet und über Mikroporen für Protonenaustausch und Komplexbildung zugänglich.

Der Aluminiumanteil im Carbonatschlamm liegt mit < 1 Ma.-% F unter dem der Eisenhydroxidschlämme. Durch den steigenden Calcitanteil sinkt parallel zur Eisenkonzentration auch der Aluminiumgehalt im Feststoff.

Wie bei Silicium ist in den Stapelräumen, insbesondere in Tagebauseen und bei Einspülung von Industrierückständen, ein Anstieg des Masseanteils von Aluminium am Feststoff der Altschlämme um bis zu 1 Ma.-% zu verzeichnen.

6.2.5.4 Calcium

Gelöstes Calcium ist in den Sumpfungswässern in Konzentrationen bis mehrere Hundert mg/l enthalten. Das an Schwebstoffe gebundene Calcium kann vernachlässigt werden. Als Hauptkomponente der Flockungsmittel wird Calcium in den GWRA teils in gelöster, teils in

fester Form den Rohwässern zugegeben. Die wichtigsten Festphasen sind dabei **Portlandit** und **Calciumoxid**. Calcium ist des Weiteren in Form reliktsch erhaltener Carbonate (v. a. **Calcit**), **Grossit**, Zementphasen (**Belit**, **Alit**, **Calciumaluminate**) und weiterer calciumhaltiger Silicate (**Rankinit**, **Wollastonit**) in den Flockungsmitteln enthalten. In den Absetzbecken der GWRA sedimentieren die inerten Bestandteile, während die hydraulisch aktiven Zementphasen in **Calciumsilicathydrate**, **Portlandit**, **Ettringit**, **Calciumaluminathydrate** und **Calcit** übergehen.

Bei der alkalischen Behandlung in den GWRA fällt gelöstes Calcium hauptsächlich als **Calcit** aus. Es tritt darüber hinaus in Form weiterer Carbonate wie **Kutnahorit** und **Ankerit**, als **Calciumphosphat** sowie bei hoch mineralisierten Wässern als **Gips** auf. Ein Teil der Calciumionen wird als Ca^{2+} an den Eisenhydroxiden in Form von **Oberflächenkomplexen** gebunden.

In den Stapelräumen bildet sich **Calcit** infolge Respiration organischer Substanz. Wahrscheinlich entsteht **Calcit** auch bei advektivem Zustrom von Grundwasser in die Schlammkörper. Bei entsprechenden hydrochemischen Verhältnissen setzt sich die Kristallisation von **Gips** fort. Fortschreitende Carbonatisierung der Zementphasen führt in den Altschlämmen zu **Calcit** und **Hydrogranat**. **Calciumhaltige Tertiärminerale** werden aus den Böschungen, über den Luftpfad oder durch Einspülen von Reststoffen in die Altschlämme eingetragen.

Calciumkonzentrationen in den Schlammwässern bis 800 mg/l haben bei der Probentrocknung die Bildung von quartärem **Calcit** und **Gips** zur Folge. Bei Trocknungstemperaturen über 60 °C wandelt sich sekundärer, tertiärer und quartärer **Gips** in **Bassanit** um.

Obwohl Calcium häufig das dominierende Kation in den Sumpfungswässern des Braunkohlebergbaus ist, beträgt sein Anteil im sauren Schwertmannitschlamm weniger als 0,5 Ma.-% TR bzw. 0,3 Ma.-% F. Der salinitätsbedingte Anteil ist auf die hohe Konzentration in der wässrigen Phase zurückzuführen.

In den Eisenhydroxidschlämmen ist Calcium in der Größenordnung 2 ... 8 Ma.-% TR enthalten, wobei meist weniger als ein Zehntel auf den Salinitätsanteil zurückzuführen ist. Neben CaCO_3 kommt es in diesen Schlämmen bis zu rund 50 % in Form von Ca-Si-Phasen und Oberflächenkomplexen vor.

In Carbonatschlämmen besteht der Feststoffanteil bis zu einem Drittel aus Calcium. Es tritt dann überwiegend als **Calcit** auf. Der Salinitätsanteil ist aufgrund des geringen Wassergehaltes der Carbonatschlämme vernachlässigbar.

6.2.5.5 Schwefel

Schwefel liegt in den Rohwässern vorwiegend gelöst als Sulfat bzw. bei niedrigen pH-Werten zunehmend als Hydrogensulfat HSO_4^- vor. In gehobenen Grundwässern ist Schwefelwasserstoff nicht selten qualitativ nachweisbar, die Konzentrationen sind für die Bilanzierung jedoch unerheblich. Ein begrenzter Eintrag von Schwefel erfolgt über Primär- und Tertiärminerale wie **Coelestin** und **Pyrit**.

In stark pH-saurem Milieu bildet Sulfat mit Eisen das Hydroxysulfat **Schwertmannit**, während unter extrem sauren Verhältnissen auch **Jarosit** entsteht. In Eisenhydroxid- und

Carbonatschlamm wird im Rohwasser gelöstes Sulfat als **Oberflächenkomplex** am Eisenhydroxid gebunden.

Die Gipsbildung wird durch die gute Löslichkeit dieses Minerals limitiert. Da in der Lausitz in den Rohwässern der GWRA überwiegend Sulfatkonzentrationen unter 2000 mg/l gemessen werden, tritt Gips als sekundäre oder tertiäre Festphase kaum in Erscheinung. Die Kristallisation von **Gips** läuft im Vergleich zur Eisenfällung und Calcitbildung langsam ab. PAYETTE et al. (1991) verweisen darauf, dass sich die Gipsbildung in abgesetzten Schlämmen über mehrere Wochen erstreckt. Selbst bei entsprechend hohen Konzentrationen von Calcium und Sulfat im Rohwasser ist sekundärer Gips für Frischschlämme untypisch. Der Nachweis von Gips in solchen Proben ist vorrangig auf den Salinitätsanteil im Trockenrückstand zurückzuführen.

Bei der Behandlung sulfatreicher Sumpfungswässer mit gebrannten Flockungsmitteln können sich Sulfate wie **Etringit** und **Eisenettringit** bilden. Ein mineralogischer Nachweis ist bisher nicht geglückt, so dass relevante Größenordnungen an diesen Mineralen ausgeschlossen werden können.

Gips und **Bassanit** sind die dominierenden Fällungs- bzw. Umwandlungsprodukte bei der Probenpräparation. Primärer, sekundärer und tertiärer Gips gehen bei hohen Trocknungstemperaturen ebenfalls in Bassanit über. Weitere Sulfate sind im Schlamm-Modell als quartäre Festphasen für Magnesium, Strontium, Ammonium, Kalium implementiert. Der mineralogische Nachweis für diese Minerale gelang noch nicht.

Der Schwefelgehalt im Schwertmannitschlamm liegt im Bereich 4 ... 5 Ma.-% F und in den Carbonatschlämmen deutlich unter 0,5 Ma.-% F. Beide Schlammtypen zeichnen sich zudem durch einen geringen salinitätsgebundenen Schwefelanteil im Trockenrückstand aus. In den Eisenhydroxidschlämmen ist Schwefel in der Größenordnung 0 ... 1 Ma.-% F enthalten. Wegen des hohen Wassergehaltes steigt der Schwefelanteil im Trockenrückstand dieser Proben salinitätsbedingt bis auf 2 Ma.-% TR an.

Durch die Wechselwirkung zwischen sedimentiertem Eisenschlamm und überlagerndem Wasserkörper können in den Stapelräumen Neubildungen von Schwefelmineralen (**Hydrotroilit**, **Melnikovit**, **Schwertmannit**, **Goethit**, **Ferrihydrit**) ausfallen.

6.2.5.6 Magnesium

Obwohl Magnesium bei einem mittleren Stoffmengenverhältnis Ca : Mg von rund 4 ein Hauptkation in den Rohwässern ist und als Bestandteil der Flockungsmittel eingetragen wird, spielt es in den Schlämmen kaum eine Rolle. Sein Masseanteil liegt im sauren Schwertmannitschlamm unter 0,1 Ma.-% F. In den Eisenhydroxid- und Carbonatschlämmen ist Magnesium mit etwa 0,2 ... 0,7 Ma.-% F enthalten. Dieser Anteil beruht v. a. auf der Bildung von **Oberflächenkomplexen** mit den Eisenhydroxiden. Magnesium tritt darüber hinaus in Form von Carbonaten (**Kutnahorit**) auf.

Der Eintrag mit Tertiärmineralen (z. B. **Biotit**) ist gering, weshalb sich Frisch- und Altschlämme hinsichtlich der Magnesiumkonzentration kaum unterscheiden. Bei der Probentrocknung fällt im Schlammwasser gelöstes Magnesium wahrscheinlich als wasserhaltiges Sulfat (**Hexahydrit**, **Kieserit** o. ä.) aus.

6.2.5.7 Mangan

Die bergbaulich beeinflussten Wässer der Lausitz weisen überwiegend Mangankonzentrationen unter 10 mg/l auf. In den GWRA wird Mangan bei pH-Werten um 8 und oxidischen Verhältnissen nicht vollständig ausgefällt. Der Feststoffanteil der Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme enthält dieses Metall in Konzentrationen von 0,1 ... 0,5 Ma.-% F. Es wird in carbonatischer Form (**Kutnahorit**) und als Bestandteil der Eisenhydroxide festgelegt. In letzterem Fall sind sowohl **Oberflächenkomplexbildung** als auch **diadocher Ersatz** des Fe(III) die dominierenden Bindungsformen. Aufgrund der geringen Mangankonzentration im Schlammwasser von < 1 mg/l können quartäre manganhaltige Minerale vernachlässigt werden.

Im Feststoff von Schwertmannitschlamm tritt Mangan nicht in Erscheinung. Geringe Mangangehalte der Trockenrückstände sind salinitätsbedingt. Ein analytischer Nachweis quartärer Manganphasen ist aufgrund der geringen Mangankonzentration im Trockenrückstand kaum möglich.

In Altschlämmen geht die Mangankonzentration des Feststoffanteils beim Eintrag manganarmer Minerale insgesamt zurück.

6.2.5.8 Anorganischer Kohlenstoff

Saure Eisenschlämme sind in der Lage, anorganischen Kohlenstoff, z. B. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, adsorptiv zu binden. BIGHAM, CARLSON & MURAD (1994) geben für einen natürlich gebildeten Schwertmannitschlamm 1,5 Ma.-% CO_2 an. Im Schwertmannitschlamm der Versuchsanlage Tzschelln wurden weder feststoffgebunden noch im Schlammwasser gelöst relevante Anteile an anorganischem Kohlenstoff gemessen. Die Konzentration im Feststoff betrug ca. 0,04 Ma.-% TIC bzw. 0,15 Ma.-% CO_2 . Es muss davon ausgegangen werden, dass adsorbiertes **Kohlendioxid** bei Wärmetrocknung der Proben ausgetrieben wird.

Unterschiedlich carbonathaltige Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme weisen anorganischen Kohlenstoff in erheblichen Konzentrationen bis über 7 Ma.-% F auf. Es handelt sich dabei überwiegend um **Calcit** und untergeordnet um andere Carbonate. Die salinitätsbedingten Carbonate (Calcit) spielen mit $\leq 0,1$ Ma.-% TIC im Trockenrückstand eine geringe Rolle. Ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs ist mit den Eisenhydroxiden in Form von Oberflächenkomplexen und vermutlich auch als Gitterbestandteil assoziiert. Verschiedene Autoren (vgl. Abschnitt 4.2) verweisen auf **Carbonatsubstitution** bei Eisenhydroxiden.

Respiration organischer Stoffe und der Zustrom kohlensäurehaltigen Grundwassers führen zur Calcitfällung in den Altschlämmen der Stapelräume.

6.2.5.9 Organischer Kohlenstoff

In den Rohwässern liegt organischer Kohlenstoff gelöst (z. B. Huminstoffe) und partikulär vor. Feste organische Schwebstoffe können in den Absetzbecken sedimentieren und werden zusammen mit der über den Luftpfad eingetragenen **fossilen** und **rezenten Organik**

Feststoffbestandteil der Schlämme. Gelöste organische Verbindungen der Zulaufwässer werden in den GWRA nicht oder nur zu einem geringen Teil gefällt.

Der Einsatz von Flockungshilfsmitteln führt zu Gehalten an organischem Kohlenstoff von < 0,2 Ma.-% im Feststoff der Schlämme. Das **Polyacrylamid** ist fein verteilt an die Oberflächen der Eisenhydroxide gebunden.

In die Stapelräume eingetragene feste organische Stoffe, v. a. kohliges Material, pflanzlicher Detritus und Mikroorganismen, erhöhen den Kohlenstoffgehalt im Eisenschlamm nicht wesentlich. Die Organikanteile von Frisch- und entsprechenden Altschlämmen sind etwa gleich groß. Ausnahmen sind Einspülungen von organikreichen Wässern und Schlämmen (z. B. Abwasser, Kohletrübe).

Der geringste Gehalt an Organik im Feststoffanteil wurde für Schwertmannitschlamm mit 1,3 Ma.-% F (berechnet als CH₂O) ermittelt. Die unterschiedlich carbonathaltigen Eisenhydroxidschlämme weisen CH₂O in der Größenordnung 2 ... 3 Ma.-% F auf. Für sehr carbonatreiche Eisenhydroxidschlämme und Carbonatschlämme wurden CH₂O-Gehalte von 8 ... 14 Ma.-% F bestimmt.

In den Trockenrückständen aller Schlammtypen ist der organische Kohlenstoff fast gänzlich auf die Festphasen der Schlämme zurückzuführen. Bei DOC-Werten von 2 bis 10 mg/l in den Schlammwässern beträgt der Salinitätsanteil am spezifischen Stoffgehalt im Trockenrückstand weniger als 2 %.

6.2.5.10 Strontium

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit ist Strontium in den Rohwässern nur in geringen Konzentrationen enthalten. Kleine Mengen dieses Elements werden mit den Flockungsmitteln eingetragen. Im Trockenrückstand von Eisenhydroxidschlamm konnte Strontiumsulfat (**Coelestin**) nachgewiesen werden.

Die negativen Sättigungsindizes von $SI_{\text{Coelestin}} = -0,5 \dots -1,6$ in den Schlammwässern sind ein Indiz dafür, dass es sich nicht um Neubildungen in den GWRA sondern um Primär- und Quartärminerale handelt. Die Ergebnisse der pH-stat-Versuche lassen vermuten, dass Strontium als **Oberflächenkomplex** mit den Eisenhydroxiden assoziiert ist.

Als Coelestin berechnet beträgt der Sr-Anteil im Feststoff der Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme rund 0,1 Ma.-% F. Trotz dieses niedrigen Wertes ist der Salinitätsanteil am Strontiumgehalt im Trockenrückstand teilentwässerter Schlämme mit ca. ≤ 12 % gering. Ursache sind Konzentrationen in den Schlammwässern von nur etwa 0,5 ... 3,5 mg/l.

6.2.5.11 Chlor, Natrium, Kalium

Natrium, Kalium und Chlor sind in den Rohwässern in gelöster Form enthalten:

Na⁺ bis ≈ 50 mg/l (max. 170 mg/l)

K⁺ bis ≈ 20 mg/l

Cl⁻ bis ≈ 60 mg/l.

Ihre Konzentration verringert sich bei der Wasserbehandlung in den GWRA nicht signifikant. Das spiegelt sich in den geringen Anteilen im Feststoff der Schlämme von $\lesssim 0,1 \text{ Ma.-% F}$ wider. Die Anwendung natriumhaltiger FHM hat keinen wesentlichen Anstieg der Natriumkonzentration im behandelten Wasser zur Folge.

Der feststoffgebundene Anteil an Natrium und Kalium kann durch Primärminerale (v. a. **Gerüst- und Schichtsilicate**) und den Eintrag mit Flockungsmitteln erklärt werden. Für alle drei Elemente ist eine Festlegung in Form von **außersphärischen Oberflächenkomplexen** (SIGG & STUMM 1996) an den Eisenhydroxiden in Betracht zu ziehen. Insbesondere für das feststoffgebundene Chlor ist diese Bindungsform eine mögliche Erklärung.

Im Schlammwasser gelöstes Natrium, Kalium und Chlorid bilden bei der Schlamm Trocknung vermutlich **Halit**, **Sylvin** und **Kaliumsulfate**. Wegen der geringen Porengröße im Nanometerbereich muss davon ausgegangen werden, dass sich entsprechend winzige, röntgenamorphe Kristalle bilden.

Für alle drei Elemente gilt, dass ihr Salinitätsanteil an der Konzentration im Trockenrückstand in weiten Grenzen schwankt. Wegen der geringen feststoffgebundenen Anteile bei gleichzeitig erheblichen Gehalten im Schlammwasser hängt der Salinitätsanteil stark vom Wassergehalt ab.

6.2.5.12 Schwermetalle und Arsen

Durch den Braunkohlebergbau beeinflusste Grund- und Oberflächenwässer im Lausitzer Revier zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Gehalte an Schwermetallen und Arsen aus, weshalb ihre Konzentration im Feststoffanteil der Eisenhydroxidschlämme mit zusammen $< 0,25 \text{ Ma.-% F}$ gering ist. Eigenständige Festphasen dieser Elemente konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Dominante Bindungsform sind **innersphärische Oberflächenkomplexe** der Metallionen Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} etc. bzw. des Arsenates AsO_4^{3-} an den Eisenhydroxiden. Bei erhöhten Gehalten im Schlammwasser werden diese Elemente auch als **Gitterbestandteil** in die Eisenhydroxide eingebaut.

Durch den geringen Gehalt an Eisenhydroxiden liegt die Konzentration von Schwermetallen und Arsenat im Carbonatschlamm unter $0,1 \text{ Ma.-% F}$.

Da Schwermetalle und Arsen bei der alkalischen Behandlung in den GWRA zu hohen Teilen gefällt werden, ist ihre Konzentration im Schlammwasser niedrig und der Salinitätsanteil in Trockenrückständen von Schlammproben vernachlässigbar.

Im Feststoff von Schwertmannitschlamm sind Schwermetalle und Arsen nur in Spuren enthalten. Die im Vergleich zum Rohwasser nahezu unveränderten Konzentrationen im Schlammwasser belegen, dass diese Elemente unter pH-sauren Verhältnissen bei der Schwertmannitbildung kaum gebunden werden. Trockenrückstände von Schwertmannitschlamm enthalten deshalb salinitätsbedingte Anteile am spezifischen Stoffgehalt dieser Elemente bis über 30 %.

6.2.5.13 Phosphor

Eisenhydroxid- und Carbonatschlämme, die aus Grundwässern ausfallen, sind durch geringere Gehalte an Phosphor gekennzeichnet als bei Rohwässern, die Anteile von *Oberflächenwasser* enthalten. Die Schlämme enthalten im Feststoff bis rund 0,6 Ma.-% PO_4 . Der Salinitätsanteil in getrockneten Proben ist aufgrund der weitgehend vollständigen Phosphatfällung in den GWRA nahezu null.

Als separate Festphase wurde **Calciumphosphat** nachgewiesen. Die sporadisch auftretenden Aggregate können die hohen Phosphatgehalte nicht erklären. Dominierende Bindungsform sind **innersphärische Komplexe** an den Eisenhydroxidoberflächen wie $\equiv\text{FePO}_4\text{H}_2$, $\equiv\text{FePO}_4\text{H}^-$, $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$, $(\equiv\text{Fe})_2\text{PO}_4\text{H}$, $(\equiv\text{Fe})_2\text{PO}_4^-$ (SIGG 1979).

6.2.6 Reduziertes Festphasenmodell

Für praxisrelevante Fragestellungen sind detaillierte phasenanalytische Untersuchungen der Schlämme nicht in jedem Fall erforderlich. Mit Hilfe der chemisch-physikalischen Analysen des Schlammwassers und des Trockenrückstandes kann die chemische Zusammensetzung des Feststoffanteils berechnet werden. Daraus lassen sich auf Grundlage des mineralogischen Schlamm-Modells die Festphasen ableiten und bis auf wenige Ma.-% genau quantifizieren. Die Qualität dieser Prognosen wird durch chemische Analysen der Zu- und Ablaufwässer der GWRA erhöht. Diese Vorgehensweise setzt detaillierte Kenntnisse zum mineralogischen Schlamm-Modell voraus.

Ein vereinfachter Ansatz ist das **reduzierte Festphasenmodell**. Dabei werden die für die Klassifizierung des Schlammes relevanten Festphasen Eisenhydroxid, Schwertmannit und Calcit aus der Feststoffzusammensetzung berechnet. Die Hauptkomponenten der Schlämme, Silicium und Aluminium sowie Organik und ggf. Gips, werden als separate Modellphasen ausgewiesen.

Die **Berechnung** von Kieselsäure als **$\text{Si}(\text{OH})_3$** und Aluminiumhydroxid als **$\text{Al}(\text{OH})_3$** entspricht einer überwiegenden Bindung in Form innersphärischer Oberflächenkomplexe, einer teilweisen Bindung im Kristallgitter der Eisenhydroxide und dem untergeordneten Auftreten in Zementphasen. Beim Schwertmannitschlamm spielt die Bindungsform von Si und Al quantitativ keine Rolle.

Der organische Kohlenstoff wird als **CH_2O** ausgewiesen. Außer beim Schwertmannitschlamm geht der gesamte anorganische Kohlenstoff als **Calcit** in das Modell ein. In Abhängigkeit vom Sättigungsindex im Schlammwasser wird **Gips** berücksichtigt. Seine Quantifizierung erfolgt beim Eisenhydroxidschlamm unter der Annahme einer Bindung von 50 % des Sulfatvorrates. Beim Schwertmannitschlamm wird Calcium als Gips berechnet. Das restliche Sulfat bildet mit Eisen den **Schwertmannit** $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{(8-2x)}(\text{SO}_4)_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Die übrigen Elemente und nicht bilanziertes Calcium sowie nicht bilanzierter Schwefel werden unter **"sonstige Anteile"** zusammengefasst. Dabei werden Schwefel, Phosphor, Arsen und anorganischer Kohlenstoff als Anionen (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-}) bzw. CO_2 und alle anderen Komponenten in ihrer elementaren Form berücksichtigt.

Der **Ausgleich der Massebilanz** erfolgt über die Hauptphasen – beim Schwertmannitschlamm über das Kristallwasser des Schwertmannit und bei den unterschiedlich carbonathaltigen Eisenhydroxid- und Mischschlammern über die Hydroxylgruppen im **Fe(OH)_x**. Beim Carbonatschlamm werden die Eisenhydroxide als Fe(OH)₃ berechnet und der Massebilanzausgleich über die Hauptphase Calcit vorgenommen. Die berechneten Modellphasen der untersuchten Schlämme sind in Abb. 105 dargestellt.

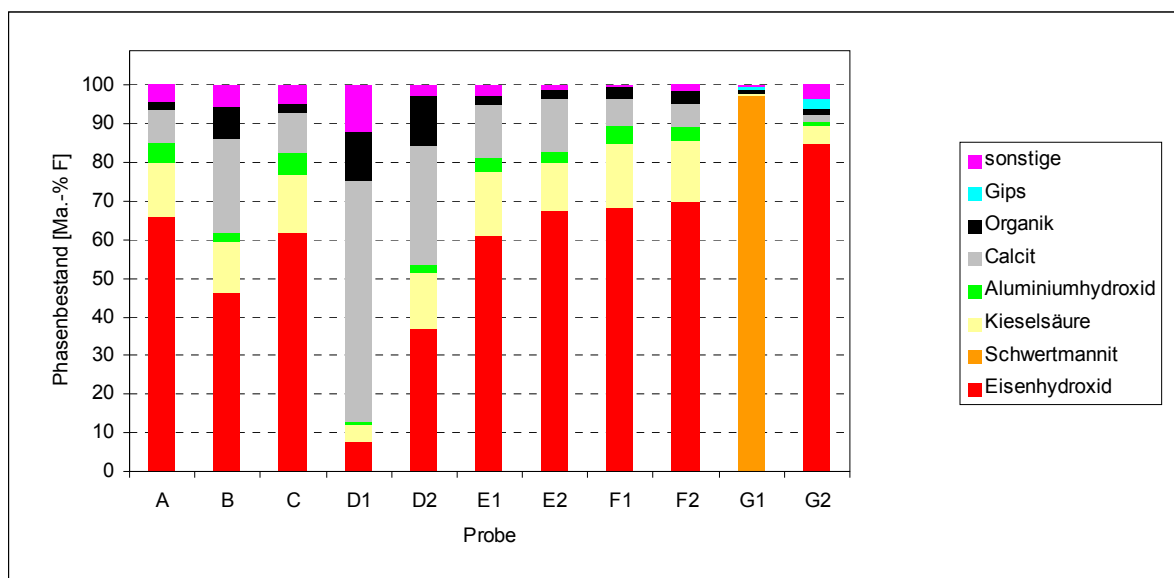


Abb. 105: Reduziertes Festphasenmodell der untersuchten Schlämme

Die Anwendung des reduzierten Festphasenmodells auf die Eisenschlämme aus der Lausitz veranschaulicht die spezifischen Besonderheiten der Schlämme aus verschiedenen Behandlungsanlagen. Es kann nicht von "dem" eisenhaltigen Schlamm gesprochen werden.

Die Untersuchungsergebnisse machen deutlich, dass nur saure **Schwertmannitschlämme** weitgehend reine Eisenschlämme sind. Die Mitfällung weiterer Elemente spielt bei ihnen eine untergeordnete Rolle. Neben dem Hauptelement Eisen tritt nur Sulfat und organisch gebundener Kohlenstoff in nennenswerten Konzentrationen auf. Für die Probe G1 ergab sich $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5,4}(\text{SO}_4)_{1,3} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ als stöchiometrische Formel von Schwertmannit. Im Vergleich zu $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4,7}(\text{SO}_4)_{1,7} \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ nach UHLMANN & ARNOLD (2003) ist das molare Fe/S-Verhältnis mit 6,2 höher und der Wasseranteil geringer. Beide Indizien sprechen dafür, dass ein Teil des Eisens als Goethit vorliegt.

In den **neutralen und schwach alkalischen Eisenhydroxidschlammern** ist der berechnete Eisenhydroxidanteil vergleichsweise niedrig. An die Eisenphasen sind hohe Anteile der Kieselsäure, des Aluminiumhydroxids und der sonstigen Ionen gebunden, weshalb der tatsächliche Anteil an Ferrihydrit und Goethit mit etwa 60 ... 90 % höher liegt.

Das reduzierte Phasenmodell weist bei allen Proben organische Bestandteile aus. Die hohen Gehalte bei den carbonatreichen Schlammern deuten auf eine enge Assoziation von organischen Kohlenstoff und Calcit hin. Das Vorhandensein von abbaubaren organischen Verbindungen in den Schlammern zeigt sich bei Säulenversuchen durch braune und schwarze Verfärbungen der abgesetzten Schlämme.

Der **Vorteil** des reduzierten Phasenmodells liegt im begrenzten Analysenumfang und Zeitbedarf sowie in den relativ geringen Kosten. Anhand der Ergebnisse kann die Klassifizierung der Schlämme vorgenommen werden. Grundlegende chemische Eigenschaften und das Umweltverhalten können eingeschätzt werden.

6.2.7 Veränderungen der Eisenhydroxidschlämme in Tagebauseen

Die Reaktion des sauren Seewassers mit dem eingeleiteten EHS verändert dessen **chemische Zusammensetzung** und den **Phasenbestand**. Quantitativ bedeutsam ist die teilweise Rücklösung der Carbonate. Die an den Eisenhydroxiden als Oberflächenkomplex gebundenen Komponenten können je nach Milieubedingungen (pH-Wert) und dem Konzentrationsniveau im Seewasser an- bzw. abgereichert werden.

In den Tagebausee eingetragene Fremdminerale sowie rezente und fossile Organik konzentrieren sich im Basisbereich des Schlammkörpers. Dieser Verdünnungseffekt durch **vertikale Differenzierung** ist bei vergleichenden Betrachtungen von Schlämmen zu berücksichtigen. Das betrifft sowohl chemische als auch physikalische Eigenschaften. Die Fremdminerale führen zu höheren Feststoffgehalten als ein reiner Eisenhydroxidschlamm durch gravitative Setzung im stagnierenden Wasserkörper erreicht.

Carbonatisierung infolge Respiration organischer Substanz und Zustrom von Grundwasser hat einen Anstieg des Calcitgehaltes vom Hangenden zum Liegenden des Schlammkörpers zur Folge. **Neubildungen durch Carbonatisierung** wurden für Calcit und Ankerit nachgewiesen und sind für Siderit aufgrund phasenanalytischer Befunde wahrscheinlich.

Ferrihydrit wird im Stapelraum über Lösungs-/ Fällungsreaktionen zu **Goethit** umgewandelt. Dieser Prozess läuft sehr langsam ab und wird durch Additive verzögert oder ganz verhindert. In sauren Schlämmen bildet sich Goethit aus Schwertmannit.

Bei Schlämmen im Bereich der Gipssättigung setzt sich die Kristallisation von **Gips** im sedimentierten Schlamm über mehrere Wochen fort.

Infolge von Respirationsprozessen kommt es in **organikhaltigen Schlämmen** zur Eisen- und Sulfatreduktion. Je nach Milieubedingungen und Transportmechanismen (Advektion, Diffusion) führt das zur Bildung von Eisensulfiden (Hydrotroilit, Melnikovit), Eisenhydroxiden (Ferrihydrit und Goethit) oder Eisensulfaten (Schwertmannit, Jarosit). Diese Prozesse werden als **kleiner Eisenkreislauf** bezeichnet (GRÖSCHKE & UHLMANN 2003). Eisen(II)-Phasen bilden sich im Schlammkörper und ggf. beim Übergang von Fe^{2+} in einen anaeroben Wasserkörper (Abb. 106). Eisen(III)-Minerale entstehen aufgrund der Reoxidation von Fe^{2+} im aeroben Seewasser und sedimentieren auf dem Schlammkörper. Bei Sauerstoffnachlieferung aus dem Seewasser wird die oberste, wenige Zentimeter dicke Schicht des Schlammkörpers von Fe(III)-Festphasen gebildet.

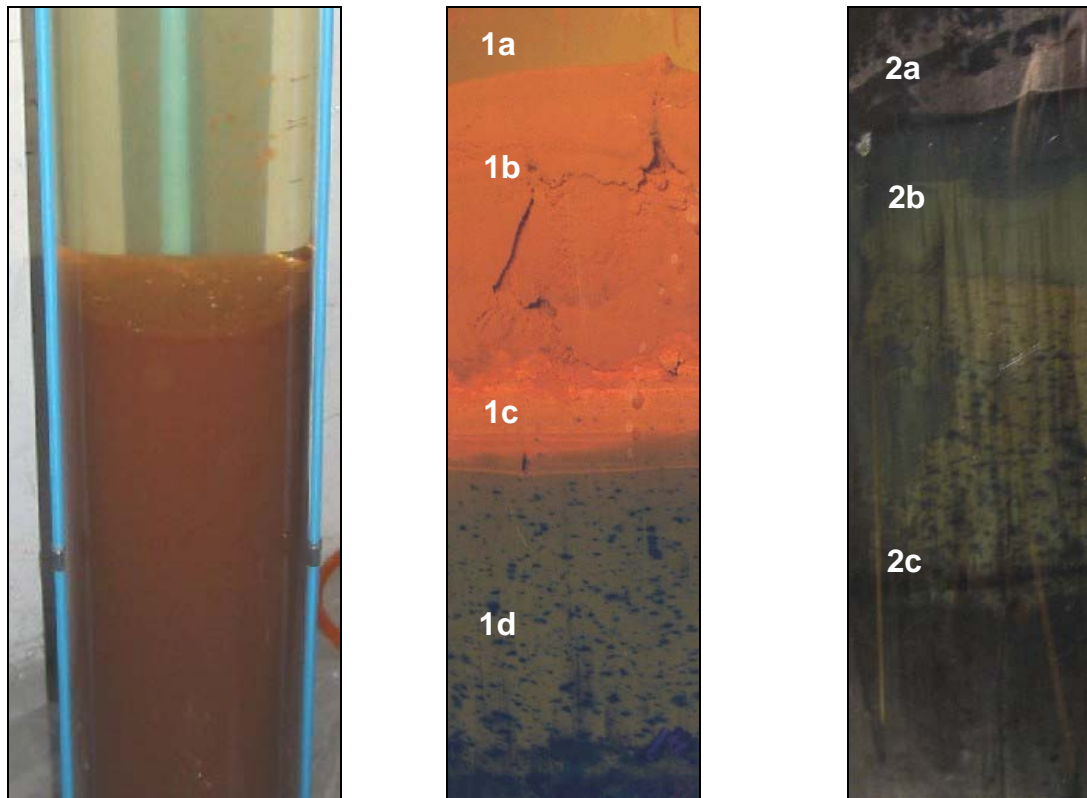


Abb. 106: "Kleiner Eisenkreislauf" eines organikhaltigen Eisenhydroxidschlammes bei diffusivem Kontakt mit Wasser eines sauren Tagebausees

links: Ausgangszustand (Bildhöhe 55cm)

mitte: Situation nach einem Jahr bei sauerstoffhaltigem Wasser (Bildhöhe 14 cm); Wassersäule (1a), ausgefallene Eisenhydroxidneubildungen (1b), oxidierter ursprünglicher Schlammkörper (1c), reduzierter Schlammkörper (1d)

rechts: Situation nach einem Jahr bei sauerstofffreiem Wasser (Bildhöhe 16 cm); Wassersäule (2a), ausgefallene Eisensulfidneubildungen (2b), reduzierter Schlammkörper (2c).

6.2.8 Methodische Aspekte der phasenanalytischen Untersuchungen

Die **Flockungsmittel** Weißfeinkalk und Weißkalkhydrat unterliegen schnellen Veränderungen durch atmosphärische Einflüsse. Sie sind möglichst zeitnah und problemadäquat zu analysieren.

Die **Heterogenität des Feststoffanteils** und **Artefakte** aus dem Trocknungsprozess erschweren die Interpretation phasenanalytischer Untersuchungen von eisenhaltigen Schlämmen aus GWRA. Da die unterschiedlichen Festphasen weder im flüssigen Schlamm noch im getrockneten Zustand mit befriedigendem Ergebnis getrennt werden können, sind sie einer separaten Analytik nur eingeschränkt zugänglich.

Bei der nasschemischen **Carbonatbestimmung** im Trockenrückstand eisenhaltiger Schlämme nach der im Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode werden alle Bindungsformen anorganischen Kohlenstoffs summarisch erfasst. Die Röntgendiffraktometrie liefert halbquantitative Informationen zu den Carbonatmineralen, wobei eine Unterscheidung

zwischen primären, sekundären, tertiären und quartären Phasen nicht möglich ist. Eine analytische Ermittlung des oberflächenkomplexierten anorganischen Kohlenstoffs wird durch die parallel ablaufende Carbonatlösung erschwert. Die salinitätsbedingten und als Oberflächenkomplex vorliegenden Carbonatspezies lassen sich indirekt aus den chemischen Analysen abschätzen bzw. modellgestützt (PHREEQC) berechnen.

Der geringe Salinitätsanteil am Carbonatgehalt im Trockenrückstand macht laborative Untersuchungen zur CO₂-Ausgasung beim Trocknungsprozess entbehrlich. Voraussetzung ist die Teilentwässerung der Schlämme. Selbst bei hohen Hydrogencarbonatkonzentrationen im Schlammwasser reduziert sich dadurch die Überschätzung der Carbonatminerale im Feststoffanteil der Schlämme wesentlich.

Lichtmikroskopische Untersuchungen von Schlämmen sind geeignet, die Agglomeration der eisenhaltigen Partikel aufzuklären. Ferner können Aussagen zur Größe der Flocken und sonstigen Festphasen getroffen werden. Eine Bestimmung der Mineralarten ist mit dieser Methodik nicht möglich. Ein erfolgversprechender Ansatz zur eindeutigen Identifizierung der akzessorischen Minerale könnten petrographische Untersuchungen an Dünnschliffen von Kunstharzpräparaten getrockneter Proben sein.

Zur Messung der Partikelgrößen und der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung bieten sich granulometrische Untersuchungen mittels multifrequenter elektroakustischer Mobilitätsspektrometer an (u. a. COLLOIDAL DYNAMICS 2000 und KNÖSCHE 1995). Kombinationen der Partikelgrößenmessung mit der Bestimmung des Zeta-Potentials, des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur auch in konzentrierten Suspensionen können zur Optimierung der Flockungs- und Sedimentationsprozesse genutzt werden (KNÖSCHE & FRIEDRICH 1999).

Das Auflösungsvermögen der **Röntgendiffraktometrie** liegt bei den untersuchten Eisenhydroxidschlämmen bei etwa 0,3 µm. Kleinere Partikel können nicht detektiert werden. Sie werden als röntgenamorphe Anteile ausgewiesen. Der hohe Anteil amorpher und röntgenamorpher Bestandteile in den untersuchten Proben maskiert durch das Untergrundrauschen die gemessenen Impulse von kristallinen Beimengungen. Die Konzentrationsangaben der XRD sind aus diesem Grund mit Unschärfen behaftet. Die qualitative Aussagefähigkeit der Untersuchungsmethode kann durch eine Konzentrationserhöhung der kristallinen Bestandteile in den Proben verbessert werden. Eine Separation bzw. Anreicherung der akzessorischen Minerale in den getrockneten Proben erscheint wenig erfolgversprechend. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Rohschlämme zu gravitativer Separation neigen. Klastische Komponenten und Carbonate zeigen ein besseres Absetzverhalten als die Eisenhydroxide. Eine Klassierung tritt auch beim Zentrifugieren auf.

REM/EDX-Untersuchungen an Streupräparaten getrockneter Proben sind nur bedingt aussagefähig. Die Einbettung der pulverförmigen Proben in Kunstharz und die Herstellung von Anschliffen erweitert die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens erheblich. Neben Aussagen zu Korngrößen, zur Homogenität/Heterogenität des Materials, zu strukturellen Besonderheiten können unterschiedliche Festphasen abgegrenzt und die Elementverteilung ermittelt werden. Der Nachweis konkreter Minerale ist nur in Ausnahmefällen möglich.

Die poröse Struktur der getrockneten Proben und die Kunstharzimprägnierung haben eine systematische Unterbestimmung von Eisen und anderen Schlamminhaltstoffen zur Folge.

Für das Einbettungsmedium sind gezielt EDX-Messungen vorzunehmen, um störende Einflüsse durch dessen Inhaltsstoffe (z. B. Cl, Al) zu erkennen. Bei wasser- und/oder kohlenstoffhaltigen Festphasen bereitet die Quantifizierung der Elementanteile zusätzliche Probleme. Häufig wird eine systematische Überbestimmung leichter Elemente wie Natrium und Magnesium beobachtet.

Das **REM/EDX-Scanning** von Ferrihydrit/Goethit hat sich als ein praktikables Verfahren zur näherungsweisen Bestimmung der Stoffmengenverhältnisse mitgefällter Elemente zu Eisen erwiesen. Dem Verfahren werden durch kryptokristalline Festphasen in der eisenhaltigen Grundmasse und die Kunstharzimprägnierung Grenzen gesetzt.

Die Auflösung der Transmissionselektronenmikroskopie erlaubt es, Partikel von wenigen Nanometer Größe zu erkennen. Mit dem relativ geringen Elektronenstrahldurchmesser können **TEM/EDX**-Messungen gezielt für die eisenhaltige Matrix vorgenommen werden. Störungen durch gröbere Partikel anderer Festphasen (Silicate etc.) werden dadurch minimiert. Dennoch ist die Auflösung des Verfahrens nicht ausreichend, um die Struktur der eisenhaltigen Grundmasse des Feststoffanteils der Schlämme restlos aufzuklären.

Masseverluste bei der Probentrocknung können mit der **Thermogravimetrie** temperaturabhängig quantifiziert werden. In Kombination mit infrarotspektroskopischen Analysen von Temperproben sind Aussagen zu möglichen Ursachen von Masseverlusteffekten möglich. Da die **Infrarotspektroskopie** nur bedingt geeignet ist, Minerale direkt zu identifizieren, sind die Hinweise auf Bindungsformen in Kombination mit anderen Analysemethoden zu interpretieren.

6.3 Chemisches Schlamm-Modell

6.3.1 Umweltverhalten der neutralen und schwach alkalischen Schlämme aus GWRA

Die neutralen und schwach alkalischen eisenhaltigen Schlämme aus den Lausitzer GWRA zeichnen sich durch ein **hohes potentiellcs Säurepuffervermögen** aus, das auf mehreren Komponenten beruht. Diese decken unterschiedliche pH-Bereiche ab. Die **wirksame Säurepufferung** ist von den pH-Verhältnissen und Reaktionsbedingungen in den Verbringungs-räumen abhängig.

Die Zusammensetzung des alkalischen Pufferpotentials ist **schlammsspezifisch** und wird wesentlich von der Beschaffenheit der Rohwässer und der Behandlungstechnologie in den GWRA bestimmt. Das Pufferpotential ist überwiegend an den **Feststoffanteil** gebunden.

Hauptkomponenten der Säurepufferung sind die Oberflächenkomplexierung der Eisenhydroxide, die Lösung von Carbonaten und Ca-Si-Phasen, der Hydrogencarbonat- und Hydrogensulfatpuffer des Schlammwassers und die Lösung von Ferrihydrit/Goethit.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Eisenhydroxide **Ferrihydrit** und **Goethit** bis in den stark sauren Bereich hinein chemisch stabil sind. Eine signifikante Rücklösung dieser Minerale tritt erst bei $\text{pH} \lesssim 2,5$ auf. Damit ist die Mobilisierung von Gitterbestandteilen (Aluminium, Silicium, Mangan, Schwermetalle) und in diesem pH-Bereich oberflächenkomplexierter Komponenten (Schwefel, Arsen, Silicium, Schwermetalle) verbunden.

Die Auflösung von **Calcit** und anderer Carbonate beginnt im circumneutralen Bereich und erstreckt sich über etwa 2 pH-Einheiten.

Die Lösung der flockungsmittelbedingten **Ca-Si-Phasen** überlappt sich mit der Carbonatlösung. Sie findet bei $\text{pH} \approx 4 \dots 6$ statt. Der Kenntnisstand zu diesen Reaktionen ist noch unzureichend.

Unter Säurestress gehen bis auf Sulfat die Hauptinhaltsstoffe der Feststoffe in **Lösung**. Die Freisetzung ist pH-abhängig und hängt bei jedem Element von den Bindungsformen ab. Deren Anteile sind schlammspezifisch und bestimmen den säureunlöslichen feststoffgebundenen Anteil jedes Schlamminhaltsstoffes.

Die Erdalkalien **Calcium**, **Magnesium** und **Strontium** gehen bis $\text{pH} = 4$ zu rund 100 % in das Schlammwasser über. **Silicium** liegt bis in den extrem sauren Bereich hinein zu einem erheblichen Teil ($\approx 30 \dots 50 \%$) oberflächenkomplexiert und als Gitterbestandteil der Eisenhydroxide feststoffgebunden vor. Die Rücklösung von **Aluminium** und **Mangan** ist bei $\text{pH} \approx 3 \dots 4$ weitgehend beendet. Ihr feststoffgebundener Anteil liegt dann noch in der Größenordnung von etwa 25 ... 50 %. Eine weitere Freisetzung dieser Elemente ist an die Zerstörung der Gitterstrukturen von Ferrihydrit/Goethit gebunden. Die Schwermetalle **Cobalt**, **Nickel** und **Zink** treten als Oberflächenkomplexe und bei hohen Konzentrationen auch als Gitterbestandteile der Eisenhydroxide auf. Der Übergang dieser Kationen in die wässrige Phase erfolgt in einem weiten Bereich von $\text{pH} \approx 7$ bis $\text{pH} \leq 2,5$. Das Metalloid **Arsen** ist wahrscheinlich als Gitterbestandteil und als Oberflächenkomplex an die Eisenhydroxide gebunden. Eine teilweise Freisetzung erfolgt bei $\text{pH} \leq 2,5$.

Sulfat und **Hydrosulfat** werden bei abnehmendem pH-Wert in Form von Oberflächenkomplexen an die Eisenhydroxide angelagert. Im extrem sauren Bereich wirkt diesem Prozess die Auflösung der Eisenhydroxide entgegen.

6.3.2 Rückschlüsse auf Bindungsformen der Schlamminhaltsstoffe

Die Untersuchungen haben die Bedeutung der **Oberflächenkomplexbildung** für viele Schlamminhaltstoffe gezeigt. Bei den Schwermetallen Co, Ni und Zn ist sie die dominierende Bindungsform. Kieselsäure liegt zu einem hohen Teil in Form von Oberflächenkomplexen vor. Für Aluminium und Mangan lässt sich damit nur gut die Hälfte des feststoffgebundenen Anteils der Originalschlämme erklären. Die Oberflächenkomplexierung von Calcium spielt für dieses Element eine untergeordnete Rolle. Dagegen ist diese Bindungsform für Strontium und Magnesium relevant. Vor dem Hintergrund der meist hohen Sulfatgehalte im Schlammwasser ist die Festlegung von S(VI) in Form von Oberflächenkomplexen mit feststoffgebundenen Anteilen bis über 50 % quantitativ bedeutsam.

Mit den Untersuchungen zur pH-abhängigen Freisetzung können die **gittergebundenen Additive** der Eisenhydroxide näherungsweise quantifiziert werden. Unschärfen beruhen darauf, dass das Oberflächenkomplexierungsmodell Komplexe der Eisenhydroxide mit Kieselsäure und Arsenat unter extrem sauren Verhältnissen zulässt.

Die Calciumfreisetzung im Bereich $\text{pH} \approx 8$ bis $\text{pH} \approx 4$ deutet auf mehrere **calciumhaltige Festphasen** mit unterschiedlichen Löslichkeitskonstanten hin. Diese Interpretation wird durch das mineralogische Modell gestützt, das von unterschiedlichen Calcitgenerationen

sowie kristallinen und amorphen Carbonaten ausgeht. Bei Carbonatschlammern tritt eine dominierende Calciumcarbonatphase auf. Eine relevante Rolle scheinen auch die Ca-Si-Phasen aus den Flockungsmitteln zu spielen.

6.3.3 Adaption des Computerprogramms PHREEQC an die EHS-Problematik

Mit dem Computerprogramm PHREEQC kann das Verhalten der Schlämme aus GWRA bei Säurezugabe nachvollzogen werden. Voraussetzung dafür ist die **schlammsspezifische Anpassung** der Löslichkeitskonstanten der Festphasen und der Komplexstabilitätskonstanten anhand von pH-stat-Versuchen. Ein notwendiger Schritt zur Modelloptimierung ist die Implementierung der **Oberflächenkomplexierungsmodelle** für Kieselsäure und Aluminium sowie einer komplex zusammengesetzten **Eisenhydroxid-Modellphase**. Bei Bedarf können Oberflächenkomplexierungsmodelle für Cobalt und weitere Schwermetalle definiert werden. Die Berücksichtigung einer **diffusen Doppelschicht** beeinflusst die Berechnungsergebnisse nur unwesentlich.

6.3.4 Kinetik der Pufferprozesse

Alle relevanten Pufferreaktionen (Hydrogencarbonatpuffer, Carbonatlösung, Lösung der Eisenhydroxide, Oberflächenkomplexierung) laufen deutlich verzögert ab. Der summarische Einfluss der Reaktionskinetik auf den Säureverbrauch hängt u. a. vom Anteil der einzelnen Pufferkomponenten ab.

Mit den durchgeführten Versuchen wurde der erste, **schnelle Reaktionsschritt** der Oberflächenkomplexierung erfasst. Der Kenntnisstand zu den langsam, über Tage und Wochen ablaufenden, Prozessen ist gering. Die Charakterisierung des Langfristverhaltens der Schlammkörper setzt entsprechend konzipierte Versuche voraus.

Bei kontinuierlicher Titration werden sukzessiv unterschiedliche Pufferkomponenten wirksam. Aufgrund der Verzögerung der Reaktionen sind bei Erreichen eines konkreten pH-Wertes nicht alle Gleichgewichtszustände erreicht. Dadurch wird selbst bei langsamer Titration die potentielle Säurepufferkapazität der Schlämme unterschätzt. Aus den Versuchszeiten bei der Titration können deshalb nur eingeschränkt Rückschlüsse auf Reaktionsgeschwindigkeiten abgeleitet werden. Ohne Limitierung der Säurezugabe sind bei Versuchszeiten von zwei Stunden die schnellen Pufferprozesse annähernd abgeschlossen.

Das Maximum der Intensität des Carbonatpuffers verschiebt sich bei kontinuierlicher Titration mit Zunahme der Titrationsgeschwindigkeit zu tieferen pH-Werten. Gleichzeitig wird der Wirkungsbereich breiter und die Pufferintensität geht zurück.

6.3.5 Optimierung der Untersuchungsmethodik zum chemischen Schlamm-Modell

Mit **pH-stat-Versuchen** (Abb. 107) lassen sich Veränderungen der Schlämme unter Säurestress analytisch erfassen. Die gemessene pH-abhängige Freisetzung bzw. Festlegung von Schlamminhaltsstoffen erlaubt qualitative und quantitative Rückschlüsse auf deren Bindungsform und auf mineralogische Besonderheiten der Festphasen. Anhand der Untersuchungsergebnisse kann das Umweltverhalten der Schlämme unter verschiedenen pH-Bedingungen eingeschätzt werden.

Das Erreichen eines quasi Gleichgewichtszustandes der schnell ablaufenden Pufferreaktionen ist bei den pH-stat-Versuchen über den Säureverbrauch zu kontrollieren. Eine **Nachreaktionszeit von 2 h** nach Einstellen des Ziel-pH-Wertes ist dafür i. d. R. ausreichend. Das Untersuchungsprogramm bei den pH-stat-Versuchen (Abb. 108) ist zum besseren Verständnis der Carbonatlösung um die Kohlenstoffanalytik zu erweitern.

Für die Untersuchung von Schlämmen aus GWRA wird eine **langsame Titration** empfohlen. Damit ist die Quantifizierung des potentiellen Säurepuffervermögens näherungsweise möglich. Gleichzeitig kann eine orientierende Klassifizierung des Schlammes vorgenommen werden. Zur Berechnung der **Titrationen des Feststoffanteils und des Schlammwassers** ist eine zweite langsame Titration der selben Schlammcharge jedoch mit anderem Feststoffgehalt durchzuführen. Der Feststoffgehalt kann durch Sedimentation und anschließendes Dekantieren bzw. durch Verdünnung mit Überstandswasser des gleichen Schlammes verändert werden.

Chemische Analysen der **Zu- und Ablaufwässer** der GWRA sowie der eingesetzten **Flockungsmittel** sind in das Routineprogramm bei Schlammuntersuchungen aufzunehmen. Die Daten sind für Massebilanzen der Schlammabildung und damit zur Quantifizierung der Bindungsformen der Schlamminhaltstoffe erforderlich.

Für Betrachtungen zur Schlammeinleitung in Oberflächengewässer sind **Mischungsversuche** sinnvoll. Damit kann der Einfluss der realen Mischungsverhältnisse, Stoffkonzentrationen, Reaktionszeiten und Ionenstärken berücksichtigt werden.

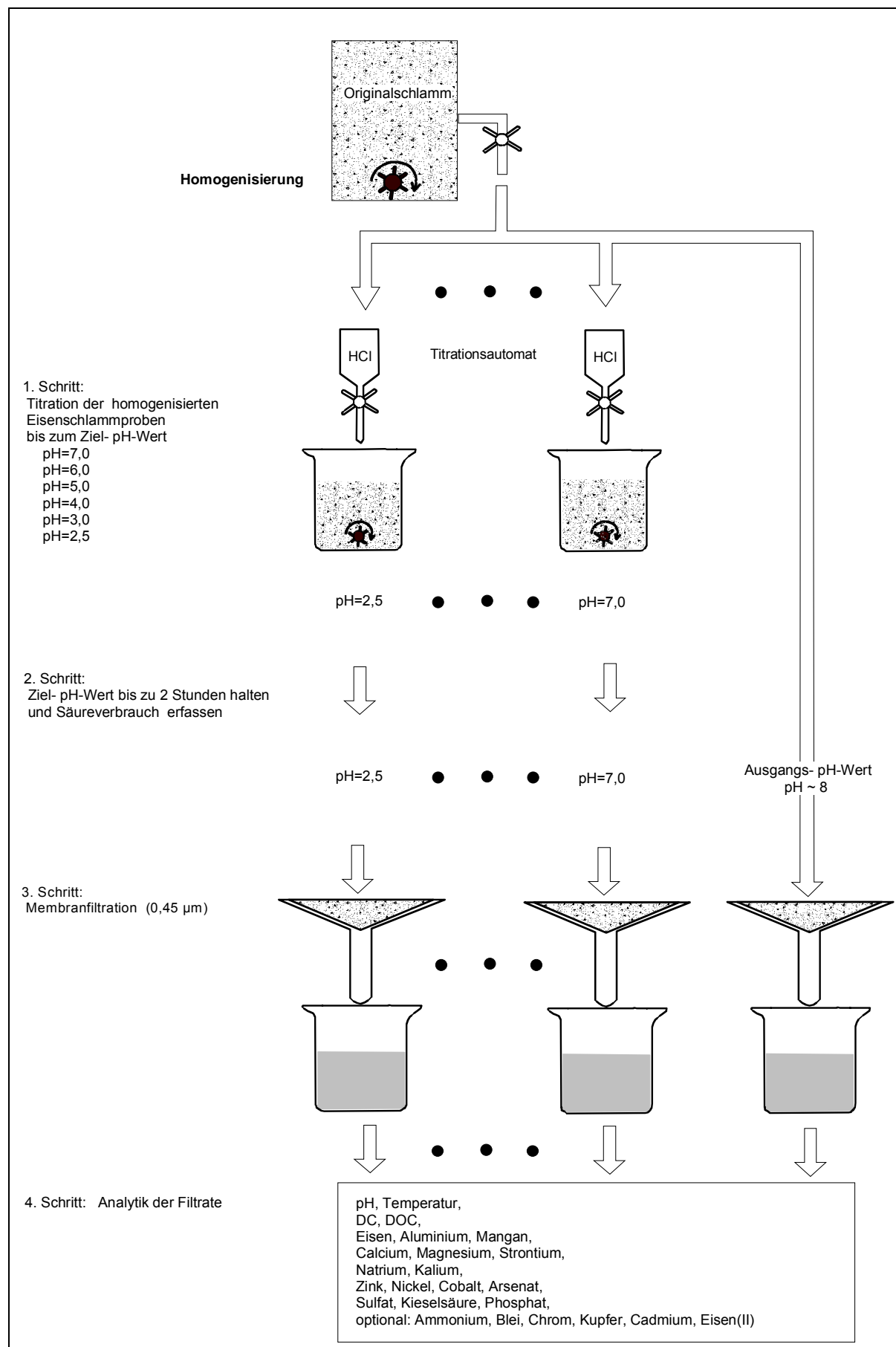


Abb. 107: Untersuchungsschema der pH-stat-Versuche

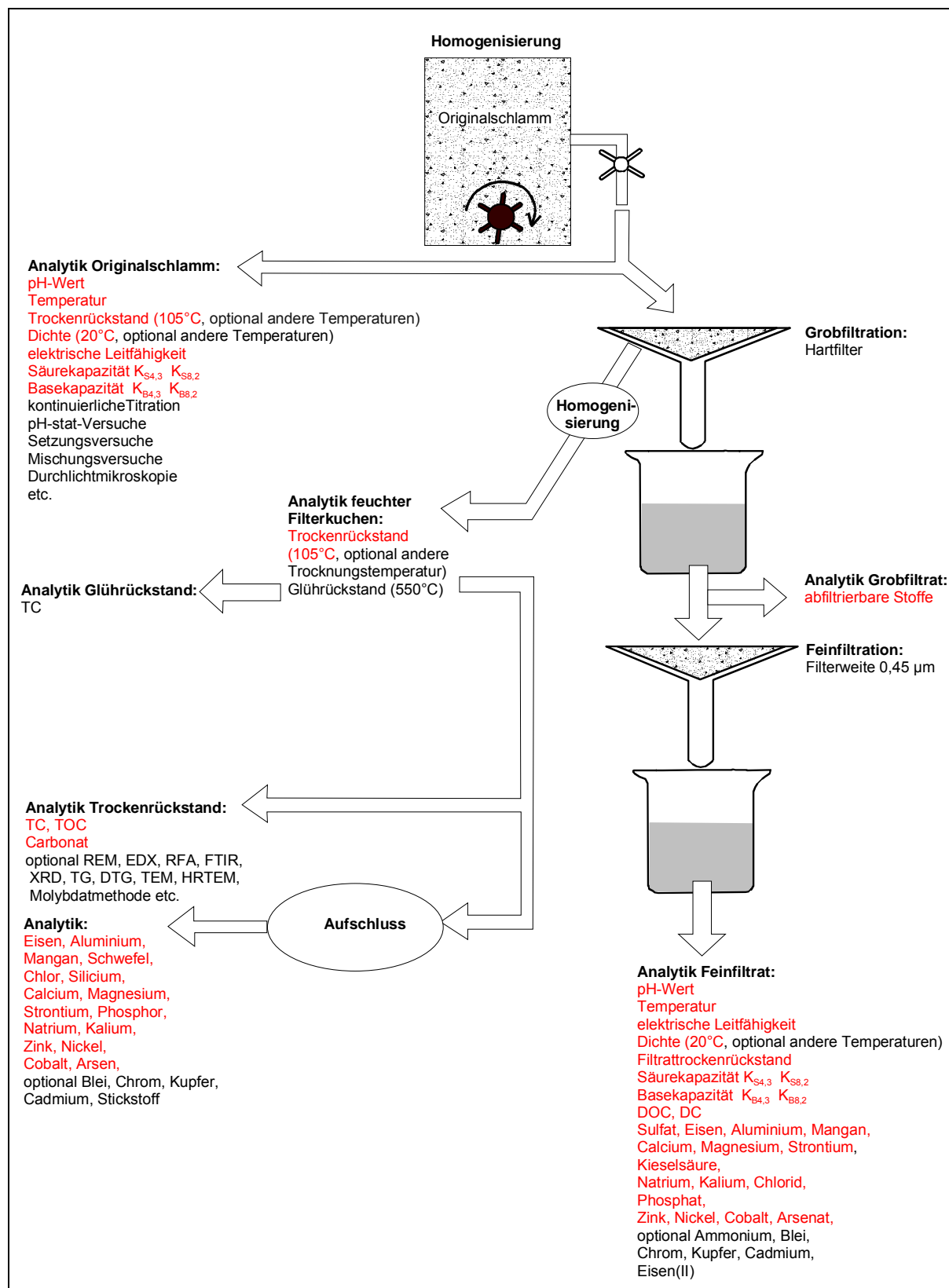


Abb. 108: Untersuchungsschema für Schlämme aus GWRA
(rot gekennzeichnet: Kurzprogramm zur chemischen und physikalischen Charakterisierung des Schlammes, Schlammwassers und Feststoffanteils)

Ein Problem ist die **Bezugsgröße** des Säureverbrauchs. Wie können behördliche Vorgaben quantifiziert werden? Welche Bezugsgröße ist geeignet, die Wirkung von Schlämmen in Gewässern zu berechnen? Da meist Volumenströme betrachtet werden, bietet sich die Angabe des Säureverbrauchs in **mmol/l** an. Diese Größe ist jedoch stark vom Feststoffgehalt abhängig (Abb. 109) und für technologische Prozesse mit veränderlichen Feststoffanteilen ungeeignet. Analytisch ermittelte Werte des Säureverbrauchs in mmol/l gelten nur für den jeweiligen Feststoffgehalt.

Für Schlämme mit $FG \geq 0,5$ Ma.-% empfiehlt sich die Angabe des Säureverbrauchs in **mmol/g F**. Bei Dünnschlämmen mit $FG \leq 0,5$ Ma.-% wird diese Bezugsgröße unbrauchbar (Abb. 109). Die Angabe der Pufferkapazität in **mmol/g TR** scheint in diesen Fällen besser zu sein, führt aber ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis. Titrationsversuche sollten aus diesem Grund mit Schlämmen durchgeführt werden, deren Feststoffgehalt $FG \geq 1$ Ma.-% ist. Dünnschlämme sind entsprechend einzudicken.

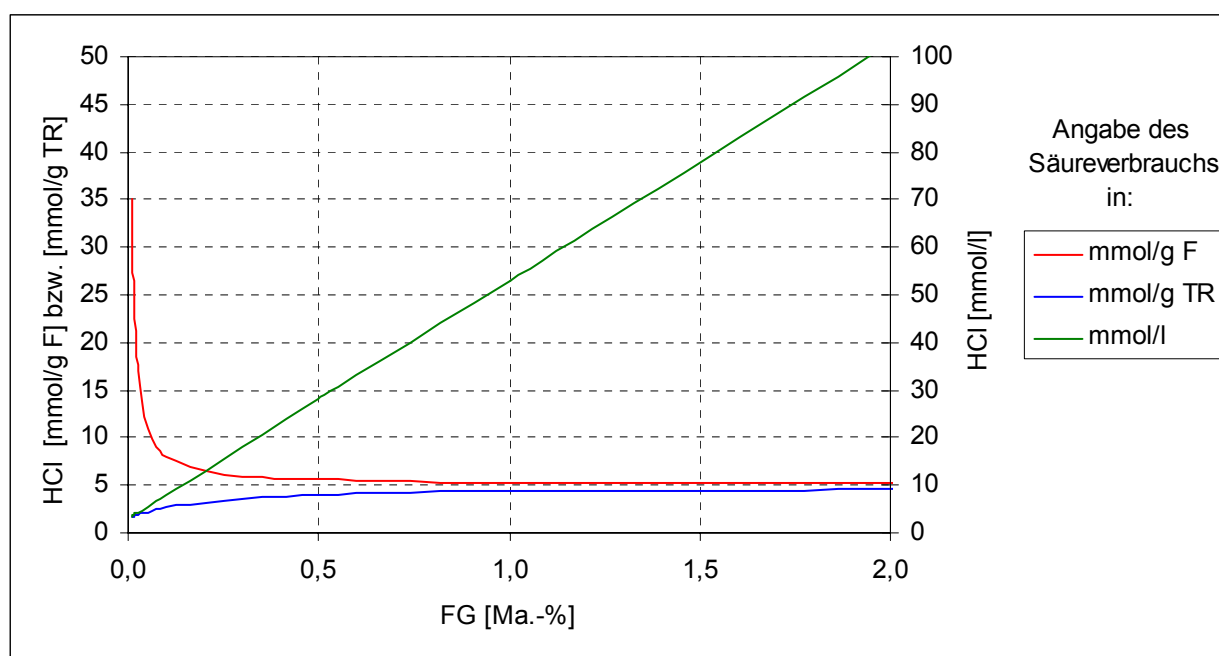


Abb. 109: Bedeutung der Bezugsgröße für quantitative Angaben des Säureverbrauchs
Exemplarische Darstellung für einen Schlamm mit $SAL = 2$ g/kg, Säurepufferkapazität des Feststoffs 5 mmol/g, Pufferkapazität des Schlammwassers 3 mmol/kg

6.4 Klassifizierung der eisenhaltigen Schlämme aus Lausitzer GWRA

Die Form der Titrationskurven, insbesondere bei langsamer Säuredosierung, lässt Rückschlüsse auf das **Phasenverhältnis Eisenhydroxide/Calcit** im Feststoff der Schlämme zu.

Die **Titrationen** bei langsamer Säuredosierung (Versuchsdauer $\approx 2 \dots 3$ h) können zur **orientierenden Einstufung** der Schlämme genutzt werden. In der Abb. 110 sind typische Titrationskurven von Schlämmen aus Lausitzer GWRA dargestellt. Es handelt sich um Schlämme, die bei alkalischer Behandlung mit CaO und $Ca(OH)_2$ als Flockungsmittel anfallen. Das Schema gilt für Schlämme mit Feststoffgehalten von $FG \geq 0,5$ Ma.-%. Unter

dieser Voraussetzung sind die ermittelten Säureverbräuche verschiedener Schlämme miteinander vergleichbar und können zur Charakterisierung des Puffervermögens herangezogen werden.

Die Carbonatschlämme zeigen ein ausgeprägtes flach verlaufendes Pufferplateau mit steilem Abfall nach dessen Überwindung. Bei dominant carbonathaltigen Mischschlämmen verläuft das gut ausgebildete Carbonatpufferplateau etwas flacher und geht mit fließendem Übergang in einen steiler einfallenden Abschnitt über, der den Einfluss der Oberflächenkomplexierung widerspiegelt. Die Titrationskurven carbonatreicher Eisenhydroxidschlämme sind im mittleren pH-Bereich konvex gekrümmt. Carbonathaltige EHS verlaufen im pH-Bereich $\text{pH} \approx 4 \dots 7$ etwa linear, während carbonatarmer Eisenhydroxidschlämme zu konkaven Titrationskurven neigen.

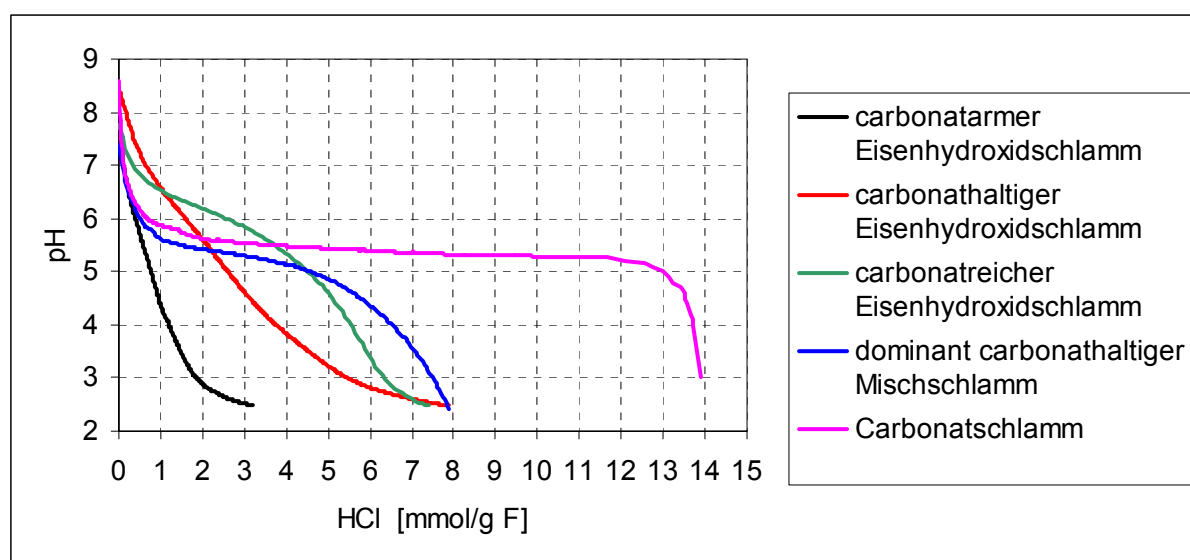


Abb. 110: Typische Titrationskurven von Schlämmen aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviers

Die Titrationskurven zeigen die Bedeutung des Carbonatgehaltes für die Pufferkapazität der Schlämme. Bei Feststoffgehalten $\text{FG} < 0,5 \text{ Ma.-%}$ wird der Verlauf der Titrationskurven zunehmend durch das Puffervermögen des Schlammwassers geprägt.

Die Untersuchungsergebnisse zu Schlämmen aus GWRA der LMBV haben die Allgemeingültigkeit der in UHLMANN & GRÖSCHKE (2002, 2003, 2004, 2005) dargestellten Schlammigenschaften für das Lausitzer Braunkohlerevier bestätigt. Die Vorstellungen zur Genese der Schlämme wurden wesentlich erweitert. Sie sind Grundlage der detaillierten chemischen und mineralogischen Schlamm-Modelle und für das Verständnis des Umweltverhaltens der Schlämme.

Zwei Gruppen von Mineralen prägen die chemischen Eigenschaften der Schlämme. Carbonate, v. a. Calcit, und die Eisenhydroxide Ferrihydrit und Goethit bilden konkurrierend den Hauptteil der Feststoffe. Steigende Calcitgehalte äußern sich in zurückgehenden Eisenkonzentrationen. Dieses Prinzip liegt der Klassifikation der Schlämme nach UHLMANN et al. (2004) zugrunde und wurde bei dessen Weiterentwicklung übernommen. Als Bezugsgröße wurde statt des Trockenrückstandes der Feststoffanteil gewählt.

Die Hauptkomponenten des Feststoffanteils bestimmen dominant das Puffervermögen der Schlämme. Im Hinblick auf die Reaktion in aquatischen Systemen wurde eine Implementierung typischer Titrationskurven in das Klassifizierungsschema vorgenommen (Tab. 11).

Tab. 11: Klassifikation der Schlämme aus Lausitzer GWRA
(in Anlehnung an UHLMANN et al. 2004)

Schlamm		Eigenschaften	Titrationsskurve (Abszisse: HCl bzw. NaOH [mmol/g F])
Carbonatschlämme		$\text{CaCO}_3 > 50 \text{ Ma.-% F}$ ausgeprägtes Carbonatpufferplateau gering eisenhaltig	
dominant carbonathaltige Mischschlämme		$\text{CaCO}_3 \approx 30 \dots 50 \text{ Ma.-% F}$ deutliches Carbonatpufferplateau $\text{Fe} \approx 10 \dots 30 \text{ Ma.-% F}$	
neutrale und schwach alkalische Eisenhydroxid-schlämme	carbonatreich	$\text{CaCO}_3 \approx 20 \dots 30 \text{ Ma.-% F}$ schwach ausgeprägtes Carbonatpufferplateau $\text{Fe} \approx 30 \dots 40 \text{ Ma.-% F}$	
	carbonathaltig	$\text{CaCO}_3 \approx 5 \dots 20 \text{ Ma.-% F}$ Carbonatpufferplateau nur angedeutet $\text{Fe} \approx 35 \dots 45 \text{ Ma.-% F}$	
	carbonatarm bis carbonatfrei	$\text{CaCO}_3 < 5 \text{ Ma.-% F}$ kein Carbonatpufferplateau $\text{Fe} \approx 40 \dots 50 \text{ Ma.-% F}$	
saure Schwertmannit-schlämme		$\text{pH} \approx 3$ $\text{S} \geq 2 \text{ Ma.-% F}$ keine Carbonatminerale $\text{TIC} < 1 \text{ Ma.-% F}$	
mineralische, asche- und kohlehaltige Schlämme		Eisenhydroxide und Carbonate untergeordnet	

6.5 Untersuchungsprogramme

Die Untersuchungen zu Schlämmen aus GWRA des Lausitzer Braunkohlereviere haben die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen Originalschlamm, teilentwässertem Schlamm, Schlammwasser und Trockenrückständen originaler und teilentwässerter Schlämme gezeigt. Verschiedene chemische, physikalische, phasenanalytische und technologische Versuche können mit dem Schlamm-Modell zusammengeführt und komplex ausgewertet werden (Abb. 111). Das Untersuchungsschema gilt primär für Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen. Die Methodik der Schlammuntersuchung kann in gleicher oder ähnlicher Form auch für spontane und induzierte Ausfällungen in Tagebauseen, bei der Einleitung von Grund- und Grubenwasser in die Vorflut sowie bei Grundwasseraustritten angewendet werden.

Der erforderliche **Untersuchungsumfang** richtet sich nach der Zielstellung (Tab. 12). Mit der vierstufigen Programmgliederung wird sowohl einem differenzierten Kenntnisstand als auch unterschiedlichen Aufgaben Rechnung getragen. Bei Bedarf können weitere Versuche in das Programm aufgenommen werden. Für Einleitungen in Tagebauseen kommen u. a. Mischungsversuche und Versuche zur Schlammalterung in Betracht. Technologisch orientierte Versuche sind geeignet, zur Optimierung der Fahrweise von GWRA und Kostenreduzierung beizutragen.

Ergänzend zu den Analysen und Versuchen sind **Daten zum technologischen Regime der GWRA** zu erheben:

- Art der Flockungsmittel, Verbrauchsdaten sowie Regime der Zugabe,
- Art der Flockungshilfsmittel, Verbrauchsdaten sowie Regime der Zugabe,
- anfallende Schlammmengen und Regime der Schlammräumung,
- Herkunft und Volumenströme der Zulaufwässer zur GWRA,
- Volumenstrom des Ablaufwassers.

Kernbereich der Schlammuntersuchung sind die **Analysen** des Originalschlammes, des Schlammwassers sowie des Trockenrückstandes des originalen oder teilentwässerten Schlammes (vgl. Abb. 108). Für die Phasentrennung kommen u. a. gravitative Filtration, Druckfiltration, Zentrifugieren in Frage. Bei Berücksichtigung flüchtiger Komponenten ist der Phasentrennung besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Das Analysenprogramm kann fallspezifisch erweitert werden.

Feste Schlamminhaltsstoffe setzen sich relativ schnell und differenziert ab. Die **Homogenisierung** des Originalschlammes und des teilentwässerten Schlammes (z. B. Filterkuchen) bei der Probenteilung und Einwaage bzw. Vorlage von Probenmaterial für Analysen entscheidet über die Qualität der Untersuchungsergebnisse.

Die Schlämme sind nach der Probenahme **zeitnah** zu untersuchen. Insbesondere Frischschlämme zeichnen sich durch chemische Ungleichgewichte und Veränderungen ihres Phasenbestandes aus. Versuche mit Originalschlämmen (pH-stat-Versuche, Titrationsversuche, Mischungsversuche etc.), die Abtrennung des Schlammwassers und die Trocknung des originalen oder teilentwässerten Schlammes sind unmittelbar nach dem

Probeneingang durchzuführen. Es ist sicherzustellen, dass die Vorlagen der pH-stat-Versuche gleich sind und dem untersuchten Originalschlamm entsprechen.

Tab. 12: Untersuchungsprogramme für Schlämme aus GWRA

Pro- gramm		Schlamm	Schlamm- wasser	Trocken- rückstand	Zu- und Ablauf- wasser	FM und FHM	Ziel
1	Kurzprogramm	phys. Kennwerte	phys. Kennwerte chem. Kennwerte	chem. Kennwerte	-	-	chemische Charakterisierung des Schlammes, Schlammwassers und Feststoffanteils; Vorhersage von Schlammeigenschaften auf Grundlage des chemisch-mineralogischen Schlamm-Modells bei Kenntnis der Bildungsbedingungen
2	erweitertes Kurzprogramm	phys. Kennwerte	phys. Kennwerte chem. Kennwerte	chem. Kennwerte	chem. Kennwerte Mengenbilanz	chem. Kennwerte Mengenbilanz	wie 1 und Aussagen zu Bindungsformen der Schlamminhaltsstoffe sowie zur Effizienz der Stofffällung in GWRA, zum Schlammanfall und zu den ablaufenden chemischen Reaktionen
3	Standardprogramm	phys. Kennwerte pH-stat-Versuche Titrationsversuche	phys. Kennwerte chem. Kennwerte	chem. Kennwerte Phasenanalyse	chem. Kennwerte Mengenbilanz	chem. Kennwerte Mengenbilanz Phasenanalyse	wie 1 und 2 sowie umfassende chemische, physikalische und mineralogische Kennzeichnung des Schlammes; Produktdatenblatt; Schlammklassifizierung; Aussagen zur Schlammalterung; Prognose des Umweltverhaltens
4	technologisches Ergänzungsprogramm	Schlammsetzung Mischungsversuche etc.	-	-	-	-	wie 1, 2 oder 3 und Aussagen zum Umweltverhalten unter definierten Bedingungen; Aussagen zur Entwässerung und zur Schlammsetzung

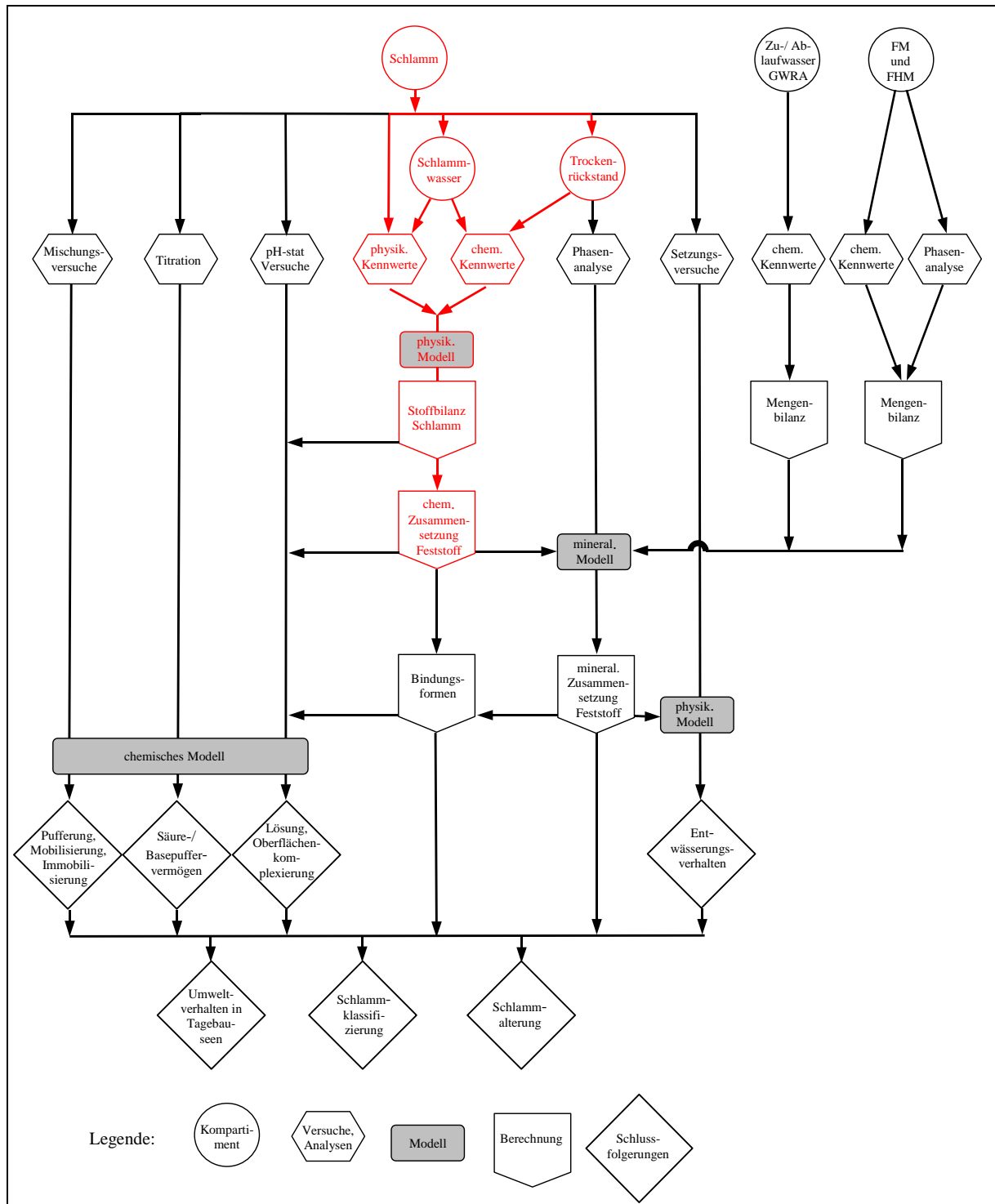


Abb. 111: Methodik der Schlammuntersuchung

(rot gekennzeichnet: Kurzprogramm zur chemischen und physikalischen Charakterisierung des Schlammes, Schlammwassers und Feststoffanteils)

7 Resümee und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Untersuchungsmethodik für eisenhaltige Schlämme aus Grubenwasserreinigungsanlagen entwickelt und beispielhaft demonstriert. In diesem Zusammenhang erfolgte eine chemisch-physikalische und mineralogische Charakterisierung der Schlämme aus Lausitzer GWRA und eine Beschreibung ihres Umweltverhaltens. Die Untersuchungsergebnisse sind in Form von Modellvorstellungen verallgemeinert und in eine Schlammklassifikation überführt worden. Das entwickelte **Schlamm-Modell** wurde aus methodischen Gründen und aufgrund der Komplexität der Thematik in drei Teilmodelle gegliedert.

Das **physikalische Schlamm-Modell** beschreibt das Mehrphasensystem Schlamm und dessen Komponenten Schlammwasser, Feststoffe, gelöste Gase und Salze mit Hilfe eines umfassenden Gleichungssystems. Damit können Masse, Volumen, Dichte der Schlammkomponenten sowie die Stoffkonzentrationen im Schlamm, Schlammwasser und Feststoff aus wenigen Messwerten abgeleitet und untereinander umgerechnet werden.

Das **mineralogische Schlamm-Modell** reflektiert die Gesetzmäßigkeiten der Schlammgenese. Aus einer begrenzten Anzahl an Informationen zur Zusammensetzung der Schlämme und zur Technologie der Wasserbehandlung lassen sich prinzipielle Aussagen zum Phasenbestand ableiten. Spezielle phasenanalytische Untersuchungen können im Routinebetrieb auf ein Minimum reduziert werden.

Das **chemische Schlamm-Modell** umfasst die Vorstellungen zu den Bindungsformen der Elemente im Feststoffanteil der Schlämme und zu den Prozessen ihrer Festlegung bzw. Freisetzung unter sich ändernden Milieubedingungen. Zur Modellierung der chemischen Reaktionen unter Säurestress wurden Adaptionen des Computerprogramms PHREEQC vorgenommen.

Durch die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte der Kenntnisstand zu den Schlämmen aus Lausitzer GWRA erweitert werden. Es wurde ein komplexer Ansatz vorgestellt, der sowohl in der Praxis der bergbaulichen Wasserwirtschaft als auch im Rahmen wissenschaftlicher Untersuchungen Anwendung finden kann.

Die Modellvorstellungen zu den eisenhaltigen Schlämmen repräsentieren das gegenwärtig erreichte Niveau. Sie werden als offenes System betrachtet. Möglichkeiten einer **Weiterentwicklung des Schlamm-Modells** ergeben sich für alle drei Teilmodelle.

Die methodischen Untersuchungen zu den **Bindungsformen des Wassers** im Hinblick auf die Temperatur und die Dauer der Probentrocknung sollten weitergeführt werden. Davon werden Fortschritte bei der Quantifizierung des Feststoffgehaltes der Schlämme und des Salinitätsanteils im Trockenrückstand erwartet.

Für die Praxis der bergbaulichen Wasserwirtschaft ist eine **Übertragung und Adaption** der Modellvorstellungen zu Schlämmen aus GWRA auf weitere Bildungsräume (Vorflut, Tagebauseen, Vernässungsbereiche) sinnvoll. Eine einheitliche Methodik würde die Qualität und Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen gewährleisten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit blieben **Schlammsetzungsversuche** zur Charakterisierung des Setzungs- und Alterungsverhaltens von Eisenhydroxidschlämmen der Grubenwasserbehandlung unberücksichtigt. Zu dieser Thematik finden sich in UHLMANN &

GRÖSCHKE (2003, 2004, 2005) sowie GRÖSCKE & UHLMANN (2003) methodische Grundlagen, Gleichungen und Ergebnisse, die in das physikalische Schlamm-Modell implementiert werden können.

Eine Voraussetzung für die Schlammklassifizierung ist die Bestimmung des Anteils der Carbonate und der Organik. Methodische Untersuchungen zur Kohlenstoffanalytik, nass-chemischen Carbonatbestimmung und Röntgendiffraktometrie sind mit dem Ziel durchzuführen, die **Bindungsformen des Kohlenstoffs** untereinander analytisch besser abzugrenzen.

Zur Optimierung des Flockungshilfsmittleinsatzes bietet sich die **lichtmikroskopische Untersuchung** von Schlämmen an. Grundlegende Ziele wären die Verbesserung der Sedimentation der Flocken, die Erforschung der Ursachen von Resttrübungen und deren Reduzierung.

Ein Schwerpunkt der Weiterentwicklung des mineralogischen Schlamm-Modells wird in der Untersuchung der kryptokristallinen Phasen der Feststoffmatrix gesehen. Die **hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie** wird hierbei favorisiert.

Die Weiterentwicklung des chemischen Schlamm-Modells hängt wesentlich von den konkreten Anforderungen aus der Wissenschaft und Praxis ab. Zwei grundlegende Aspekte stehen dabei im Vordergrund:

- **Implementierung** neuer Ergebnisse zum mineralogischen Modell in das chemische Schlamm-Modell und die entsprechende **Adaption** von PHREEQC,
- Testung des Schlamm-Modells durch **Anwendung** auf Mischungsversuche und Schlammeinleitungen in Tagebauseen.

Untersuchungsbedarf besteht hinsichtlich des Lösungsverhaltens der **Ca-Si-Phasen** im sauren Milieu und der Löslichkeitskonstanten der verschiedenen **Calciumcarbonatphasen**. Ein Beitrag zur Klärung der Bindungsform von Silicium in den Eisenhydroxiden wird von der Anwendung der **Molybdatmethode** erwartet. Sie liefert Informationen zum Kondensationsgrad der Silicate.

Von besonderem Interesse ist darüber hinaus die Affinität der Additive zum Eisenhydroxid. Vor allem zur Bildung von Oberflächenkomplexen der Eisenhydroxide mit Aluminium liegen kaum Untersuchungsergebnisse vor. Es bieten sich Laborversuche mit synthetisch erzeugten Wässern und Eisenhydroxid zur Ermittlung der **Komplexstabilitätskonstanten** an. In diesem Zusammenhang muss die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Laborversuchen auf Schlämme aus GWRA geprüft werden.

Quellenverzeichnis

Veröffentlichungen

- ACKMAN, T. E. (1982): Sludge Disposal From Acid Mine Drainage Treatment. - U.S. Bureau of Mines, Report of Invest. 8672, Pittsburgh, PA.
- ARNDT, A. (1980): Kleines Formellexikon. - 13., stark bearb. Aufl.; Berlin (Verlag Technik).
- ARNOLD, I. & UHLMANN, W. (2002): Eisenausfällungen im Lausitzer Braunkohlerevier - Teil 1: Wasserhebung und -ableitung im Tagebau Nochten, Hydrochemie der Sümpfungswässer. - In: Surface Mining - Braunkohle & Other Minerals, 54 (3): 232-241; Clausthal-Zellerfeld - ISSN 0931-3990.
- BETTIN, H. & SPIEWECK, F. (1990): Die Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur nach Einführung der Internationalen Temperaturskala von 1990. - PTB- Mitteilungen, 100: 195-196.
- BIGHAM, J. M., CARLSON, L. & MURAD, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. - Mineralogical Magazine, 58: 641-648.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U. & PFAB, G. (1996): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. - Applied Geochemistry, 11: 845-849; Elsevier.
- BIGNELL, N. (1983): The Effect of Dissolved Air on the Density of Water. - Metrologia, 19: 57-59.
- BRAUSE, H. & RASCHER, A. (1989): Transgressionsgeschichte und Kohlenqualität im Miozän der Lausitz. - In: Geoprofil, 1: 18-30, Freiberg.
- BROWN, H., SKOUSEN, J. & RENTON, J. (1994a): Flocculation by Chemical Neutralization of Acid Mine Drainage. - Green Lands 24(1): 44-51.
- BROWN, H., SKOUSEN, J. & RENTON, J. (1994b): Volume and Composition of Floccs from Chemical Neutralization of Acid Mine Drainage. - Green Lands 24(2): 30-35.
- BROWN, H., SKOUSEN, J. & RENTON, J. (1994c): Stability of Floccs Produced by Chemical Neutralization of Acid Mine Drainage. - Green Lands 24(3): 34-39.
- BUSCH, K.-F., LUCKNER, L. & TIEMER, K. (1993): Lehrbuch der Hydrologie, Band 3: Geohydraulik. - 3. neubearb. Aufl.; Berlin (Bornträger) - ISBN 3-443-011004-0.
- CHAPMAN, B. M., JONES, D. R. & JUNG, R. F. (1983): Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. - Geochim Cosmochim Acta, 47: 1957-1973.
- CHEN, C. T. & MILLERO, F. J. (1976): The high pressure specific volume of seawater. - Deep-Sea Res., 23: 595-612.
- CHEN, C. T. & MILLERO, F. J. (1977a): The use and misuse of pure water PVT properties for lake waters. - Nature, 266: 707-708.
- CHEN, C. T. & MILLERO, F. J. (1977b): Effect of salt content on the temperature of maximum density and on static stability in Lake Ontario. - Limnol. Oceanogr., 22 (1): 158-159.
- CHEN, C. T. & MILLERO, F. J. (1986): Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range. - Limnol. Oceanogr., 31 (3): 657-662.
- COLLOIDAL DYNAMICS (2000): AcoustoSizer IIsTM. - Online im Internet: http://www.colloidal-dynamics.com/acoustosizer_iis.htm [27.10.2005].
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. (2003): The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. - 2., compl. rev. and ext. ed.; Weinheim (WILEY-VCH) - ISBN 3-527-30274-3.

- DARBINJAN, F. (1989): Geochemie der Braunkohlen des Lausitzer Kohlenreviers. - In: Geoprofil, 1: 30-43, Freiberg.
- DAVIS, J. A. & KENT, D. B. (1990): Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. - In: HOCHHELLA, M. F. & WHITE, A. F., eds.: Mineral-Water Interface Geochemistry. - Washington D.C., Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, v. 23, Chapt. 5, p. 177-260.
- DEV (2004): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. - Hrsg.: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuss Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.; 61. Lieferung; Weinheim (VCH) - ISBN 3-527-19010-4.
- DIETZ, J. M. & DEMPSEY, B. A. (2002): Innovative treatment of alkaline mine drainage using recirculated iron oxides in a complete mix reactor. - In: Proc. 19th Annual Meeting of Am. Soc. of Mining & Reclamation; Lexington (ASMR).
- DIN 4049-2 (1990): Hydrologie - Begriffe der Gewässserbeschaffenheit. - DIN 4049, Teil 2, Deutsches Institut für Normung e. V.
- DIN 4049-3 (1994): Hydrologie - Begriffe zur quantitativen Hydrologie. - DIN 4049, Teil 3, Deutsches Institut für Normung e. V.
- DZOMBAK, D. A. & MOREL, M. M. (1990): SURFACE COMPLEXATION MODELING. Hydrated Ferric Oxide. - New York (WILEY & SONS) - ISBN 0-471-63731-9.
- GASPER, H., OECHSLE, D. & PONGRATZ, E. (Eds.) (2000): Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration. - 2., vollst. überarb. und stark erw. Aufl.; Weinheim (WILEY-VCH) - ISBN 3-527-29796-0.
- GRÖSCHKE, A., UHLMANN, W., ROLLAND, W. & GRÜNEWALD, U. (2002): Hydrochemische Entwicklung Lausitzer Tagebauseen während der Flutung - Beispiel Gräbendorfer See. - Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 46 (6): 256-267; Koblenz - ISSN 1439-1783.
- HAASE, I. (1995): Bewertung des Schadstoffpotentials, Entgiftungsverfahren und Recyclingfähigkeit von Wasserwerksschlämmen. - Techn. Univ. Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik.
- HOLDICH, R. G. (2002): Fundamentals of Particle Technology. - Dep. of Chemical Engineering, Loughborough Univ. (Midland Information Technology and Publishing) - ISBN 0-9543881-0-0.
- IMBODEN, D. M. & WÜEST, A. (1995): Mixing Mechanisms in Lakes. - In: Physics and Chemistry of Lakes. Hrsg.: Lerman, A., Imboden, D. M. & Gat, J. R.; Berlin (Springer) - ISBN 3-540-57891-9.
- KELL, G. S. (1975): Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale. - J. Chem. & Eng. Data, 20 (1): 97-105.
- KIRBY, C. S., DECKER, S. M. & MACANDER, N. K. (1999): Comparison of color, chemical and mineralogical compositions of mine drainage sediments to pigment. - Environmental Geology, 37(3): 243-254; Springer - ISSN: 0943-0105.
- KNÖSCHE, C. (1995): Simultane Bestimmung von Partikelgröße und Zeta-Potential mit dem AcoustoSizer. - Online im Internet: <http://www.ikts.fraunhofer.de/publications/jahresberichte/jb1995/knoesche/1.htm> [27.10.2005].
- KNÖSCHE, C. & FRIEDRICH, H. (1999): Partikelgrößenmessung mittels elektroakustischer Spektrometrie. - Online im Internet: <http://www.ikts.fraunhofer.de/publications/jahresberichte/jb1999/fachberichte/knoesche.pdf> [27.10.2005].

- KUYUCAK, N., SHEREMATA, T. W. & WHEELAND, K. G. (1991): Lime Sludge Generation And Stability. - In: Proc. Second Int. Conf. on the Abatement of Acidic Drainage; Montreal.
- LISSNER, A. & THAU, A. (Hrsg.) (1956): Die Chemie der Braunkohle - Bd. I: Wissenschaftlicher Teil. - 3., vollst. neu bearb. und erw. Aufl.; Halle (Knapp).
- LUA (Hrsg.) (2002): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit 1995-200 für das Land Brandenburg. - Studien und Tagungsberichte, Schriftenreihe des Landesumweltamtes Brandenburg, Bd. 41; Potsdam - ISSN 0948-0838.
- LUCKNER, L. & WERNER, W. unter Mitarbeit von GOCKEL, G. & VOGT, A. (2003): Restlochflutung – Maßnahmen zur Steuerung der Wasserbeschaffenheit in den Bergbaufolgeseen der Lausitz. - Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau - Verwaltungsgesellschaft mbH (Hrsg.), Berlin.
- MILLERO, F. J. (2000): The Equation of State of Lakes. - Aquatic Geochemistry, 6: 1-17.
- MILLERO, F. J. (2001): The physical chemistry of natural waters. - New York (WILEY-INTERSCIENCE) - ISBN 0-471-36278-6.
- MILLERO, F. J. & EMMET, R. T. (1976): The effect of dissolved air and natural isotopic distributions on the density of water. - J. Marine Res., 34(1): 15-24.
- MILLERO, F. J., LAWSON, D. & GONZALEZ, A. (1976): The Density of Artificial River and Estuarine Waters. - J. Geophysical Res., 81(6): 1177-1179.
- MÜLLER, E. (1980): Mechanische Trennverfahren - Bd. 1: Grundlagen, Ähnlichkeitstheorie, Sedimentieren. - In: Grundzüge der Verfahrenstechnik. - Hrsg.: GRASSMANN, P., KRAUSSOLD, H. & PAWLOWSKI, J. - Frankfurt a. M. (Salle) - ISBN 3-7935-5502-X.
- MÜLLER, E. (1983): Mechanische Trennverfahren - Bd. 2: Zentrifugieren, Filtrieren. - In: Grundzüge der Verfahrenstechnik. - Hrsg.: GRASSMANN, P., KRAUSSOLD, H., PAWLOWSKI, J. & SRINGE, W. - Frankfurt a. M. (Salle) - ISBN 3-7935-5503-8.
- PARKHURST, D. L. & APELLO, C. A. J. (1999): User's GUIDE to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaktion, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. - Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- PAYETTE, C., LAM, W. W., ANGLE, C. W. & MIKULA, R. J. (1991): Sludge Characterization. - In: Proc. Second Int. Conf. on the Abatement of Acidic Drainage; Montreal.
- PERINORM (2005): Perinorm-Datenbank. - DIN Software GmbH; Online im Internet: <http://www.perinorm.com> [23.06.2005].
- PTB (2004): PTB-Anforderungen, PTB-A 13.6, Juni 1994 - Dichte- und Gehaltsmeßgeräte. - Ausgabe 2004, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.
- RAUSCHER, K., VOIGT, J., WILKE, I., WILKE, K.-TH. & FRIEBE, R. (2002): Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis. - Frankfurt am Main (Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch) - ISBN 3-8171-1621-7.
- RÖSLER, H.-J. (1979): Lehrbuch der Mineralogie. - 1. Aufl.; Leipzig (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- ROSSUM, J. R. (1975): Checking the Accuracy of Water Analyses Through the Use of Conductivity. - Journal of American Water Works Association, 67: 204-205, Washington D. C.
- RUDOLF, H. (Hrsg.) (1981): Die Entwicklungsgeschichte der Erde. - 5. überarb. Aufl., Leipzig (Brockhaus).
- RUSHTON, A., WARD, A. S. & HOLDICH, R. G. (2000): Solid-Liquid Filtration and Sparation Technology. - 2. compl. rev. ed.; Weinheim (WILEY-VCH) - ISBN 3-527-29604-2.

- SCHÖPKE, R. (2005): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen. - Habilitationsschrift, (Gutachterexemplar, 11.11.2005), BTU, Cottbus.
- SCHULZE, D. G. & SCHWERTMANN, U. (1984): The influence of aluminum on iron oxides. X. Properties of Al-substituted goethites. - Clay Min., 19: 521-539.
- SCHWERTMANN, U. (1984): The double dehydroxylation peak of goethit. - Thermochim. Acta 78: 39-46.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M., CARLSON, L. & MURAD, E. (1998): Bakterien sorgen für eine saubere Lösung - Beseitigung von Schwermetallen. - In: forschung - Mitteilungen der DFG, 4.
- SCHWERTMANN, U., BIGHAM, J. M. & MURAD, E. (1996): Schwertmannit - ein neues Mineral und seine Geschichte. - Lapis, 21 (5): 33-34.
- SCHWERTMANN, U. & FOJT, B. (1995): The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. - Eur. J. Mineral., 7: 547-552.
- SEIM, R. & TISCHENDORF, G. (Hrsg.) (1990): Grundlagen der Geochemie. - 1. Aufl.; Leipzig (Verl. für Grundstoffind.) - ISBN 3-342-00402-9.
- SENSTADT (2001): „Hilfe für den Rummelsburger See“ – Ein Maßnahmenprogramm zur ökologischen Stabilisierung. - Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Berlin, 12 pp.
- SIGG, L. (1979): Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Säuren mit α -FeOOH (Goethit) in wässriger Lösung. - Diss., ETH Zürich.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1996): Aquatische Chemie - Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. - 4., durchges. Aufl.; Zürich (vdf) - ISBN 3-7281-2165-7.
- SKOUSEN, J., HILTON, T. & FAULKNER, B. (2004): Overview of Acid Mine Drainage Treatment with Chemicals. - Online im Internet: <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/chemtrt.htm> [19.08.2004].
- STANJEK, H. & WEIDLER, P. G. (1992): The effect of dry heating on the chemistry, surface area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrites. - Clay Min. 27: 397-412.
- STARK, J. & WICHT, B. (1998): Anorganische Bindemittel - Zement - Kalk - Spezielle Bindemittel. - Schriften der Bauhaus-Universität Weimar 109 - ISBN 3-86068-093-5.
- STROPPE, H. unter Mitarbeit von LANGER, H. & STREITENBERGER, P. (1999): Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften. - 11., verb. und erw. Aufl.; München (Fachbuchverl. Leipzig im Carl- Hanser-Verl.) - ISBN 3-446-21066-0.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1981): Aquatic Chemistry. - 2. Aufl.; New York (Wiley) - ISBN 0-471-09173-1.
- TOTSCHKE, O., PÖTHIG, R., UHLMANN, W., BÜTTCHER, H. & STEINBERG, CH. E. W. (2003): Buffering Mechanisms in Acidic Mining Lakes - A Model-Based Analysis. - Aquatic Geochemistry 9: 343-359.
- UHLMANN, W. & ARNOLD, I. (2003): Eisenausfällungen im Lausitzer Braunkohlerevier - Teil 2: Geochemie und Genese der Inkrustierung. - In: Surface Mining - Braunkohle & Other Minerals, 55 (3): 276-287; Clausthal-Zellerfeld - ISSN 0931-3990.
- UHLMANN, W., ARNOLD, I., ROLLAND, W. & GRÖSCHKE, A. (2004): Chemische Kennzeichnung der Eisenablagerungen und -schlämme im Lausitzer Braunkohlerevier. - In: Kurzreferate - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft deutscher Chemiker. - Technische Universität Berlin, S. 53-57; Berlin - ISBN 3-936028-24-9.

UHLMANN, W. & BÜTTCHER, H. (2002): Systematische Betrachtung der Prozesse im Sediment saurer Tagebauseen und Modellierung anhand von Beispielen. - In: Aktuelle Reihe, 3/02: 43-53; Brandenburgische Technische Universität, Cottbus.

UHLMANN, W., GRÖSCHKE, A., HÜNGER, K.-J., WIEHE, W. & BECKMANN, T. (1998): Spezielle Untersuchungen zur Mineralogie in ungesättigten Kippenmassiven. - In: Vortragsband - Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder - Ergebnisse und Empfehlungen. - Arbeitsgruppe GBL-Gemeinschaftsvorhaben (Hrsg.), 5: 57-63; Hannover - ISBN 3-510-95822-5.

UNIMETER (2005): Zur Dichte: Begriffe, Methoden und Verfahren. - Online im Internet: http://www.unimeter.net/interim/2_DichteFL_A.htm [16.02.2005].

VDZ (2005): Kompendium Zement und Beton. - Verein Deutscher Zementwerke e. V.; online im Internet: <http://www.vdz-online.de> [15.07.2005].

WAGENBRETH, H. & BLANKE, W. (1971): Die Dichte des Wassers im Internationalen Einheitensystem und in der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968. - PTB-Mitt., 81: 412-415.

WALTER, R. (1993): Rohstoffcharakteristika der Rüdersdorfer Kalksteine. - In: Führer zur Geologie von Berlin und Brandenburg – No. 1: Die Struktur Rüdersdorf. - Geowissenschaftler in Berlin und Brandenburg e. V., Selbstverlag; Berlin - ISBN 3-928651-01-3, ISSN 0941-2980.

WEIDLER, P. G. (1995): Oberflächen synthetischer Eisenoxide. - Dissertation, Techn. Univ. München, 108 pp.

WTG (1989): Fachwörterbuch - Begriffe für den Tagebau. - 3. überarb. Aufl., Sektion Feste Brennstoffe der WTG Energiewirtschaft der KDT (Hrsg.), Berlin.

YAPP, C. J. (1987): A possible goethite-iron(III) carbonate solid solution and the determination of CO₂ partial pressures in low temperature geologic systems. - Chem. Geol. 64: 259-268.

YAPP, C. J. & POTHS, H. (1986): Carbon in natural goethites. - Geochim. Cosmochim. Acta 50: 1213-1220.

YAPP, C. J. & POTHS, H. (1992): Ancient atmospheric CO₂ pressures inferred from natural goethites. - Nature 335: 342-344.

Unveröffentlichte Studien

BENTHAUS, F. C. (2005): Fortschreibung des Flutungs- und Konditionierungskonzeptes Lausitz. - LMBV, Senftenberg, April 2005.

GRÖSCHKE, A. & UHLMANN, W. (2003): Respirationsprozesse im eisendominierten Sediment unter verschiedenen chemischen Randbedingungen des Freiwassers (aerob, anaerob). - Studie im Auftrag der LMBV; BTU, Cottbus.

ROLLAND, W. (2005): Entwicklung der Wasserableitung und Sulfateinleitungen. - VE, Vortrag anlässlich der Tagung der AG Flussgebietsbewirtschaftung, Hoyerswerda, 28.06.2005.

UHLMANN, W. (2002): Hydrochemische Klassifizierung von AEW/EHS aus Grubenwasserreinigungsanlagen und deren Einsatzmöglichkeiten im und außerhalb des Braunkohlebergbaus - Teil 2: Nutzungsmöglichkeiten. - Studie im Auftrag der LAUBAG; IWB, Dresden.

UHLMANN, W., BÜTTCHER, H. & HÖHNDORF, B. (2002): Hydrochemische Klassifizierung von AEW/EHS aus Grubenwasserreinigungsanlagen und deren Einsatzmöglichkeiten im und außerhalb des Braunkohlebergbaus - Teil 1: Stoffliche Eigenschaften. - Studie im Auftrag der LAUBAG; IWB, Dresden.

UHLMANN, W. & GRÖSCHKE, A. (2002): Untersuchung der stofflichen Eigenschaften des AEW/EHS aus der GWRA Schwarze Pumpe. - Studie im Auftrag der LAUBAG; IWB, Dresden.

UHLMANN, W. & GRÖSCHKE, A. (2003): Setzungs- und Alterungsverhalten von Eisenhydroxidschlämmen der Grubenwasserbehandlung - 1. Teilbericht: Beschaffenheit und Setzungsverhalten der Schlämme der GWRA Tzschelln. - Studie im Auftrag der VATTENFALL EM AG; IWB, Dresden.

UHLMANN, W. & GRÖSCHKE, A. (2004): Setzungs- und Alterungsverhalten von Eisenhydroxidschlämmen der Grubenwasserbehandlung - 2. Teilbericht: Beschaffenheit und Setzungsverhalten der Schlämme der GWRA Tzschelln. - Studie im Auftrag der VATTENFALL EM AG; IWB, Dresden.

UHLMANN, W. & GRÖSCHKE, A. (2005): Setzungs- und Alterungsverhalten von Eisenhydroxidschlämmen der Grubenwasserbehandlung - 3. Teilbericht und Schlussbericht: Beschaffenheit und Setzungsverhalten der Schlämme der GWRA Jänschwalde, Schwarze Pumpe, Kringelsdorf und Tzschelln. - Studie im Auftrag der VATTENFALL EM AG; IWB, Dresden.

WOLTER, K.-D., RIPL, W. & GERLACH, I. (2001): Sediment – Nachuntersuchungen zu den Restaurierungsmaßnahmen am Rummelsburger See. - Technische Universität Berlin, Fachbereich Limnologie.

Anlagenverzeichnis

Anl. 1: Glossar	203
Anl. 2: Angaben zu den untersuchten GWRA, zu Flockungs- und Flockungshilfsmitteln, zum anfallenden Schlamm sowie hydrochemische Orientierungsgrößen für das Rohwasser im Probenahmezeitraum	204
Anl. 3: Prozessführung der Grubenwasserreinigungsanlagen.....	205
Anl. 4: Herkunft der Schlammproben.....	205
Anl. 5: Organoleptische Beschreibung der Frischschlammproben aus den GWRA der LMBV und die vor Ort gemessenen Milieukennwerte.....	206
Anl. 6: Tiefenprofile der Milieukennwerte im Tagebausee Spreetal-NO	206
Anl. 7: Übersicht der Proben und Untersuchungsmethoden.....	207
Anl. 8: Ergebnisse der chemischen und physikalischen Analysen der Schlämme, Schlammwässer, Trockenrückstände der Filterkuchen	208
Anl. 9: Bestimmungsgrenzen der durchgeführten Elementanalytik mit ICP-OES.....	211
Anl. 10: Ergebnisse der RFA	212
Anl. 11: Koeffizienten der Gleichungen (1) und (2) zur Berechnung der Dichte von gasfreiem Wasser bei Anwendung der ITS-90	213
Anl. 12: Dichte von reinem, gasfreiem Wasser bei Normaldruck im Temperaturbereich 0 ... 30 °C nach den Angaben verschiedener Autoren bei Anwendung der IPTS-68 bzw. ITS-90	213
Anl. 13: Koeffizienten für die Gleichungen (3) bis (5), (7) und (9).....	213
Anl. 14: Spezifische Ausdehnungskoeffizienten ausgewählter Stoffe für $t = 25\text{ °C}$	214
Anl. 15: Dichte von Feststoffen bei Normaldruck.....	214
Anl. 16: Abhängigkeit des Feststoff-Ausdehnungskoeffizienten β_F von der Feststoffdichte und dem Feststoffgehalt im Schlamm.....	215
Anl. 17: Schlammichte als Funktion des Feststoffgehaltes und der Salinität.....	216
Anl. 18: Dichte von Dünnschlämmen als Funktion des Feststoffgehaltes, der Feststoffdichte und der Salinität	216
Anl. 19: Gleichungen des physikalischen Schlamm-Modells sowie deren Lösungen mit analytisch ermittelten und tabellierten Kennwerten	217
Anl. 20: Physikalische Kennwerte der untersuchten Schlämme.....	221
Anl. 21: Zusammenhang zwischen Salinität und elektrischer Leitfähigkeit der Schlammwässer	222
Anl. 22: Zusammensetzung des Trockenrückstandes der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) nach feststoffgebundenen und salinitätsbedingten Anteilen der Elemente	223
Anl. 23: Chemische Zusammensetzung der Trockenrückstände des Originalschlammes, teilentwässerten Schlammes (Filterkuchen) und des Feststoffanteils für die Proben A, B und C	224
Anl. 24: Chemische Zusammensetzung des Feststoffs der Schlämme.....	225
Anl. 25: Berechnung der Feststoffdichte mit Hilfe von Kennwerten der Originalschlämme	225

Anl. 26: Abhängigkeit der Feststoffdichte vom Trockenrückstand und der Schlamm- dichte bei Dünnschlämmen	226
Anl. 27: REM-Aufnahmen im BSE-Modus (links) von Streupräparaten der Flockungs- mittel (Proben AK, BK, CK) und entsprechende Bilder des EDX-Mapping (rechts) der Kennwerte Al, Si und Ca	227
Anl. 28: REM-Aufnahmen von Weißkalkhydrat (Probe CK) im BSE-Modus.....	228
Anl. 29: Ergebnisse der EDX-Messungen am Weißkalkhydrat (Probe CK).....	229
Anl. 30: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an Konditionierungsmitteln.....	230
Anl. 31: Anteil der Zementkomponenten und sonstigen Ca-Si-Mineralneubildungen in den Flockungsmitteln.....	231
Anl. 32: Ergebnisse röntgendiffraktometrischer Messungen (XRD) an Eisenhydroxid- schlämmen	231
Anl. 33: REM-Aufnahmen und EDX-Mapping von Streupräparaten getrockneter Filter- kuchen der Schlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz.....	233
Anl. 34: Ergebnisse der EDX-Messungen an Schlammproben der GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz.....	234
Anl. 35: Ergebnisse des EDX-Scanning der Filterkuchentrockenrückstände der Schlammproben aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz.....	235
Anl. 36: Ergebnisse der TEM/EDX-Messungen am Trockenrückstand des Filter- kuchens der Probe A	237
Anl. 37: Anpassung der salinitätsbedingten Modell-Festphasen an die gemessenen Filtrattrockenrückstände der Schlammwässer.....	239
Anl. 38: EDX-Mapping von EHS-Proben aus dem Tagebausee Spreetal-NO.....	240
Anl. 39: Ergebnisse der EDX-Messungen an Altschlämmen aus dem Tagebausee Spreetal-NO.....	242
Anl. 40: REM-Aufnahmen (BSE-Modus) von EHS-Proben aus dem Tagebausee Spreetal-NO.....	244
Anl. 41: Bindungsform von Elementen im Originalschlamm der Probe A / Probe C.....	245

Anlagen

Anl. 1: Glossar

nach ¹⁾ WTG (1989), ²⁾ DIN 4049-2 (1990), ³⁾ DIN 4049-3 (1994), ⁴⁾ RUDOLF (1981)

Absenkungstrichter: Räumliche Ausbildung der Grundwasseroberfläche und/oder Grundwasserdruckfläche infolge der Wirkung einer Entwässerung. ¹⁾

allochthon: Vom Bildungsort entfernt befindlich. ⁴⁾

Ästuar: Durch Gezeitenwirkung trichterförmig erweiterte Flussmündung. ⁴⁾

autochthon: An Ort und Stelle entstanden. ⁴⁾

Diadochie: Gegenseitiges Vertreten von Ionen und Atomen im Kristallgitter. ⁴⁾

Effluenz: Flächenhaft ausgedehnter Grundwasseraustritt in ein oberirdisches Gewässer. ³⁾

Entwässerungsgraben: Graben zur Entwässerung oder Entspannung eines Grundwasserleiters bzw. zur Ableitung von Oberflächen- und Grubenwasser. ¹⁾

Epilimnion: Wasserschicht stehender Gewässer oberhalb des Metalimnions. ²⁾

Filterbrunnen: Bohrloch, das mit Filterrohr und Filterkies ausgebaut und zur Wasserhebung geeignet ist. ¹⁾

Fluten: Planmäßiges Füllen eines Grubenbaues oder Tagebaurestloches durch Wiederanstieg des Grundwassers bzw. Wasserzuführung. ¹⁾

Grubenwasser: Bei der Entwässerung von Tagebauen abgeleitetes Wasser. ¹⁾

Hypolimnion: Wasserschicht tiefer stehender Gewässer unterhalb des Metalimnions. ²⁾

Metalimnion: Wasserschicht in einem stehenden Gewässer zwischen Epilimnion und Hypolimnion mit großem Temperaturgradienten in vertikaler Richtung. ²⁾

Oberflächenwasser: Wasseransammlung mit freiem Wasserspiegel auf der Geländeoberfläche oder im offenen Tagebauraum. ¹⁾

Randriegel: Filterbrunnenriegel zur Abriegelung der Grundwasseranströmung an den Tagebauraum. ¹⁾

Sümpfen: Teilweises oder vollständiges Absenken des Wasserspiegels in ersoffenen oder gefluteten Gruben- oder Tagebauen, Teichen oder Restlöchern. ¹⁾

Vorflut: Ableitung des Grubenwassers mit natürlichem Gefälle oder durch Hebung in den Vorfluter. ¹⁾

Vorfluter: Vorhandener natürlicher oder künstlicher Wasserlauf, der das Grubenwasser aufnimmt und abführt. ¹⁾

Wasserableitung: Teil der Entwässerung. Ableiten insbesondere von Niederschlagswasser von der Rasensole, den Arbeitsebenen der Tagebaugeräte und dem Liegenden. ¹⁾

Wasseraufbereitung: Mechanische, chemische und/oder biologische Verbesserung der Wasserqualität auf Normativwerte für Trink- oder Brauchwasser. ¹⁾

Wasserhaltung: Gesamtheit aller Vorgänge, Anlagen und Einrichtungen unter bzw. über Tage zum Fassen, Klären, Heben und Ableiten des zufließenden Wassers. ¹⁾

Wasserreinigung: Qualitätsverbesserung des Wassers für eine vorgesehene Nutzung. ¹⁾

Anl. 2: Angaben zu den untersuchten GWRA, zu Flockungs- und Flockungshilfsmitteln, zum anfallenden Schlamm sowie hydrochemische Orientierungsgrößen für das Rohwasser im Probenahmezeitraum
(nach BENTHAUS 2005, LUCKNER et al. 2003, ROLLAND 2005, UHLMANN et al. 2004)

GWRA		Briesnig	Jänschwalde	Schwarze Pumpe	Kringelsdorf
Eigentümer		VE	VE	VE	VE
Rohwasser	Menge [Mio. m³/a]	8	105	88	105
	pH	> 7	≈ 7	3 ... 7	6 ... 7
	Fe [mg/l]	3	8	75	30
	Sulfat [mg/l]	160	250	800	210
Flockungs-mittel	Art	ohne	Weißfeinkalk als Kalkmilch	Weißkalkhydrat als Kalkmilch	Weißkalkhydrat als Pulver
	Verbrauch [t/d]	nur bei Bedarf	17	60	k.A.
Flockungs-hilfsmittel	Art	anionisches Polyacrylamid	anionisches Polyacrylamid	anionisches Polyacrylamid	ohne
	Verbrauch [kg/d]	k.A.	120	90	-
Schlamm	Menge [Mio. m³/a]	< 0,1	4,5	1,9	1,0
	Räumzyklus	sporadisch	permanent	täglich	ca. 3 Tage
	Technologie	rechteckiges Absetzbecken, Boot mit Pumpe	fünf Schrägplattenklärer	mehrere Rundbecken mit Schlamm-schiebeschild	drei rechteckige Absetzbecken mit Räum- brücken
	Entsorgungsweg	Stapelbecken	Stapelbecken	Tagebausee	Stapelbecken

GWRA		Tzschelln (Plan)	Pößnitz	Lichterfeld	Rainitza
Eigentümer		VE	LMBV	LMBV	LMBV
Rohwasser	Menge [Mio. m³/a]	31	18	16 ... 47	40
	pH	< 3	≈ 3,5	6,5	5 ... 6
	Fe [mg/l]	650	60	10	60
	Sulfat [mg/l]	2500	1100	350	1000
Flockungs-mittel	Art	Weißkalkhydrat als Kalkmilch	Weißfeinkalk als Kalkmilch	Weißkalkhydrat als Pulver	Weißkalkhydrat als Kalkmilch
	Verbrauch [t/d]	100	5,5	k.A.	18
Flockungs-hilfsmittel	Art	anionisches Polyacrylamid	anionisches Polyacrylamid	ohne	anionisches Polyacrylamid
	Verbrauch [kg/d]	35	7,1	-	6,3
Schlamm	Menge [Mio. m³/a]	z. Z. 1,0	0,14	0,8	2,0
	Räumzyklus	periodisch	täglich	ca. 3 Tage	ca. 3 Tage
	Technologie	Rundbecken mit Schlamm-schiebeschild	drei Rundbecken mit Schlamm-schiebeschild	ein rechteckiges Absetzbecken mit Räum- brücke	ein rechteckiges Absetzbecken mit Räum- brücke
	Entsorgungsweg	Tagebauhohlform	Tagebausee	Tagebausee	Tagebausee

Anl. 3: Prozessführung der Grubenwasserreinigungsanlagen

GWRA	Aktivbelüftung	Entcarbonisierung	Enteisenung	Neutralisation	Flockung
Briesnig					X
Jänschwalde		X	X		X
Schwarze Pumpe	X		X	X	X
Kringelsdorf			X		X
Tzschelln	X		X	X	X
Pößnitz			X	X	X
Lichterfeld			X	X	X
Rainitz			X	X	X

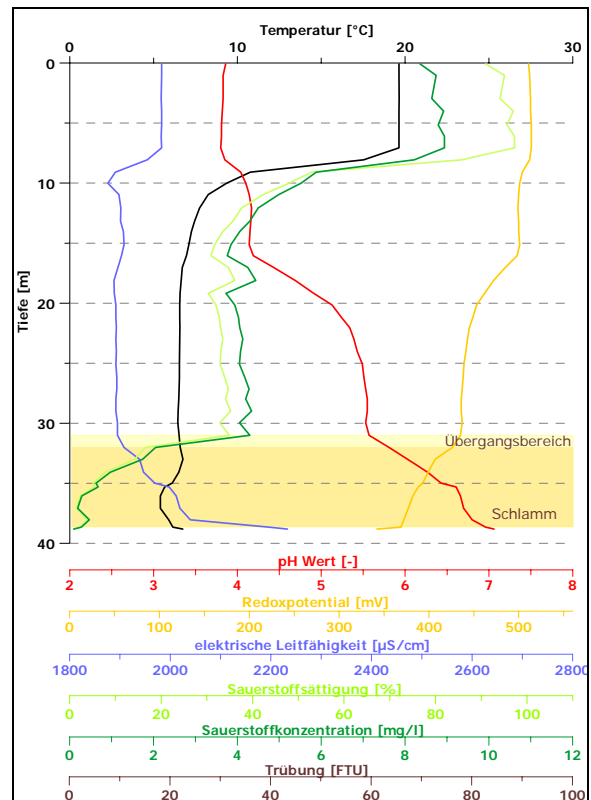
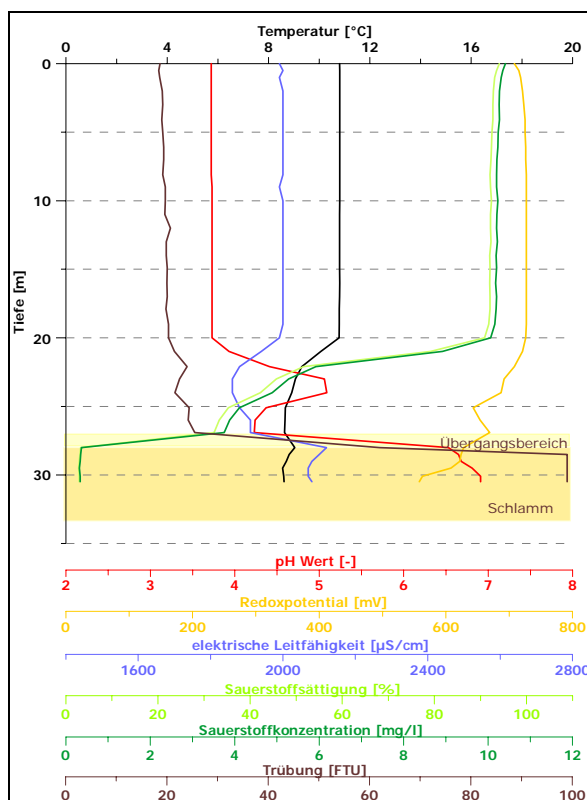
Anl. 4: Herkunft der Schlammproben

Objekt	Entnahmestelle	Frischschlamm	synthetischer Schlamm	Alt-schlamm	Konditionierungsmittel	Probe
GWRA Pößnitz	Entlüftungsschieber der Druckleitung	X				A
	Konditionierungsmittellager				X	AK
GWRA Lichterfeld	Übergabestelle vom Räumler ins Ablaufgerinne	X				B
	Konditionierungsmittellager				X	BK
GWRA Rainitz	Ablaufgerinne	X				C
	Konditionierungsmittellager				X	CK
GWRA Jänschwalde	Mischbecken	X				D1
	Einlaufbereich Südbecken			X		D2
GWRA Schwarze Pumpe	Mischbecken	X				E1
	Schlammalterungsbecken			X		E2
GWRA Kringelsdorf	Frischschlammauslauf am Stapelbecken	X				F1
	Schlammstapelbecken			X		F2
GWRA Tzschelln	Versuchsanlage	X				G1
	Hochkippenbrunnen/Labor		X			G2
Tagebausee Spreetal-NO	Schlamm-Einleitstelle; Mischprobe			X		H1
	Schlamm-Einleitstelle; 36 m			X		H2
	Schlamm-Einleitstelle; 38 m			X		H3
	Schlamm-Einleitstelle; 40 m			X		H4

Anl. 5: Organoleptische Beschreibung der Frischschlammproben aus den GWRA der LMBV und die vor Ort gemessenen Milieukennwerte

Eigenschaft/Kompartiment/Kennwert	Messgerät	GWRA Pößnitz Probe A	GWRA Lichterfeld Probe B	GWRA Rainitz Probe C
Datum	-	24.11.2003	24.11.2003	24.11.2003
Farbe	-	rötlichbraun	gelblich orange	orangebraun
Trübung	-	undurchsichtig	stark getrübt	undurchsichtig
Absetzverhalten	-	sehr langsam	langsam	schnell
Überstandswasser	-	klar, farblos	schwach getrübt, gelblich	sehr schwach getrübt, gelblich
Bodensatz	-	rötlich braun	orange-ocker	orange-ocker
T [°C]	WTW Multi 340i	8,1	8,0	9,6
pH [-]	WTW Multi 340i SenTix 41	8,2	7,6	7,6
elektrische Leitfähigkeit [µS/cm] (T _{ref} =25°C)	WTW Multi 340i TetraCon® 325	1441	794	1576
Eh [mV]	WTW Multi 340i SenTix ORP	510	458	435
Sauerstoffgehalt [mg/l]	WTW Multi 340i CellOx 325	8,2	11,5	8,0
Sauerstoffsättigung [%]	WTW Multi 340i CellOx 325	71,0	100,1	71,8

Anl. 6: Tiefenprofile der Milieukennwerte im Tagebausee Spreetal-NO
an den Probenahmetermiinen 6.11.2001 (links) und 3.07.2003 (rechts)



Anl. 7: Übersicht der Proben und Untersuchungsmethoden

Objekt	Material	Probe	phys. Kennwerte	chem. Kennwerte	Carbonat	REM	EDX Spots	EDX Scanning	EDX Mapping	TEM / EDX	Lichtmikroskopie	Thermogramme	FTIR	RFA	XRD	Titration	pH-stat
GWRA Pößnitz	FS	A	x	x	x	x	x	x	x	x				x	x	x	x
	FM	AK				x	x		x					x	x		
GWRA Lichterfeld	FS	B	x	x	x	x	x	x						x	x	x	
	FM	BK				x	x		x					x			
GWRA Rainitz	FS	C	x	x	x	x	x	x			x			x	x	x	x
	FM	CK				x	x		x					x	x		
GWRA Jänschwalde	FS	D1	x	x												x	x
	AS	D2	x	x												x	x
GWRA Schwarze Pumpe	FS	E1	x	x								x	x	x	x	x	
	AS	E2	x	x												x	x
GWRA Kringelsdorf	FS	F1	x	x								x	x			x	x
	AS	F2	x	x												x	x
GWRA Tzschelln	FS *)	G1	x	x												x	
	sS	G2	x	x												x	x
Tagebausee Spreetal-NO	AS	H1	x	x								x	x	x	x		
	AS	H2	x	x		x	x		x		x	x	x		x		
	AS	H3	x	x		x	x		x		x	x	x		x		
	AS	H4	x	x		x	x		x		x	x	x		x		

FS Frischschlamm
 FM Flockungsmittel
 *) Schwertmannitschlamm

AS Altschlamm
 sS synthetischer Schlamm

Anl. 8: Ergebnisse der chemischen und physikalischen Analysen der Schlämme, Schlammwässer, Trockenrückstände der Filterkuchen

Medium	Kennwert	Einheit	Probe						
			A	B	C	D1	D2	E1	E2
Originalschlamm	pH	1	8,43	7,99	7,76	7,97	7,79	8,05	8,19
	K _{Si4,3}	mmol/l	17,7	2,1	11,7	1500	612	37,8	85,6
	K _{B4,3}	mmol/l			-	-	-	-	-
	elektr. Leitf.	µS/cm	1770	897	1750	896	739	1310	1400
	ρ (20°C)	g/cm³	1,0027	0,9988	1,0010	1,0764	1,0508	1,0053	1,0268
	TR	Ma.-%	0,63	0,09	0,35	10,70	9,40	1,11	4,20
Filterkuchen	TR	Ma.-%	4,49	8,94	6,38	42,4	29,6	5,50	6,98
	TC	Ma.-% TR	1,7	6,3	2,2	12,2	8,84	2,63	2,53
	TOC	Ma.-% TR	n.b.	n.b.	n.b.	5,22	5,14	0,98	0,89
	CO ₃	Ma.-% TR	5,03	14,32	6,50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Na	mg/kg TR	540	422	761	553	911	667	590
	K	mg/kg TR	730	365	1080	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Ca	mg/kg TR	52800	131000	71600	336000	134000	69900	55300
	Mg	mg/kg TR	7300	3620	4690	6930	3280	7500	7570
	Sr	mg/kg TR	470	507	639	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Fe	mg/kg TR	389000	331000	398000	40000	202000	321000	329000
	Al	mg/kg TR	21600	10600	23000	3640	9760	14300	11800
	Mn	mg/kg TR	4060	3470	3480	1340	3700	3680	3750
	Si	mg/kg TR	49700	46800	51900	15400	51200	57600	44000
	S	mg/kg TR	11300	2420	7500	1970	1950	4490	3820
	Cl	mg/kg TR	<1800	<500	<500	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	P	mg/kg TR	1630	1960	349	359	1310	<10	21,3
	As	mg/kg TR	13	28	22	1,23	5,7	33,4	22,0
	Co	mg/kg TR	74,9	230	157	4,95	23,7	344	319
	Ni	mg/kg TR	116	252	229	4,03	28,5	401	381
	Zn	mg/kg TR	424	800	645	525	169	1010	905
	Pb	mg/kg TR	21,8	15,2	17,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cr	mg/kg TR	9,02	10,3	9,80	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cu	mg/kg TR	7,44	9,99	13,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cd	mg/kg TR	3,40	1,89	1,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Grobfiltrat	abf. Stoffe	mg/l	<10	<10	<10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Filtrat	pH	1	7,68	7,82	7,91	8,10	8,09	7,36	7,63
	t (pH)	°C	21,4	21,4	21,4	14,0	25,2	21,2	24,1
	pH (Titration)	1	7,86	7,78	7,97	8,10	8,09	7,36	7,63
	t (Titration)	°C	22,1	21,8	22,2	14,0	25,2	21,2	24,1
	K _{Si4,3}	mmol/l	0,56	0,71	2,4	2,6	3,47	0,92	0,77
	K _{B4,3}	mmol/l	-	-	-	-	-	-	-
	K _{B8,2}	mmol/l	0,03	0,04	0,08	0,05	0,08	0,08	0,14
	elektr. Leitf.	µS/cm	1850	876	1740	1510	998	1730	2000
	FTR	mg/l	1620	670	1608	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	ρ (20 °C)	g/cm³	0,9996	0,9987	0,9996	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	DOC	mg/l	5,7	2,4	3,5	5,9	7,4	3,9	6,8
	DIC	mg/l	4,8	6,9	31	31	38	8,6	6,8
	Na	mg/l	24,6	26,6	19,7	52,9	32,5	14,2	15,9
	K	mg/l	17,2	8,29	6,81	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Ca	mg/l	336	124	334	86,5	91,7	194	187
	Mg	mg/l	53,1	15,3	42,6	46,3	20,1	58,7	76,4
	Sr	mg/l	2,20	0,59	1,56	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Fortsetzung Anl. 8:

Medium	Kennwert	Einheit	Probe						
			A	B	C	D1	D2	E1	E2
Filtrat	Fe ges. gelöst	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,01	0,03	<0,01
	Fe(II) gelöst	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	0,01	0,03	<0,01
	Al	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Mn	mg/l	0,22	0,41	0,94	0,199	0,002	0,143	0,187
	Si	mg/l	1,00	5,13	2,53	4,56	5,61	1,36	1,25
	Sulfat	mg/l	992	339	869	321	195	741	814
	Cl	mg/l	50,0	41,5	31,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	PO ₄ -P	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
	NH ₄ --N	mg/l	1,7	1,2	1,5	0,02	0,03	0,56	0,99
	As	mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
	Co	mg/l	0,001	0,002	0,004	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Ni	mg/l	0,003	0,005	0,008	<0,005	<0,005	0,009	<0,005
	Zn	mg/l	0,012	0,018	0,005	0,018	0,010	0,011	0,007
	Pb	mg/l	<0,005	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cr	mg/l	<0,005	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cu	mg/l	<0,005	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cd	mg/l	<0,0005	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Medium	Kennwert	Einheit	Probe							
			F1	F2	G1	G2	H1	H2	H3	H4
Originalschlamm	pH	1	7,48	7,31	2,68	8,02	7,98	n.b.	n.b.	n.b.
	K _{SD,3}	mmol/l	18,8	36,4	-	18,0	29,4	n.b.	n.b.	n.b.
	K _{BD,3}	mmol/l	-	-	40,0	-	-	-	-	-
	elektr. Leitf.	µS/cm	664	448	4150	n.b.	2080	n.b.	n.b.	n.b.
	ρ (20°C)	g/cm³	1,0038	1,0418	1,1688	1,0101	1,0148	1,0168	1,0727	1,0937
Filterkuchen	TR	Ma.-%	1,20	3,40	20,00	1,55	n.b.	2,59	10,40	13,40
	TR	Ma.-%	6,97	8,80	28,9	6,93	5,9	2,78	10,3	13,6
	TC	Ma.-% TR	2,14	2,01	0,57	0,92	n.b.	2,11	3,17	3,86
	TOC	Ma.-% TR	1,33	1,28	0,53	0,65	n.b.	0,97	1,44	1,91
	CO ₃	Ma.-% TR	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Na	mg/kg TR	482	596	983	429	n.b.	311	358	289
	K	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	306	n.b.	504	1200	1240
	Ca	mg/kg TR	21000	29100	2800	29900	15400	38100	37000	45400
	Mg	mg/kg TR	2560	2770	933	4170	2620	5440	2920	3300
	Sr	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	276	n.b.	278	266	346
	Fe	mg/kg TR	452000	407000	428000	468000	316000	306000	140000	130000
	Al	mg/kg TR	22000	17000	98,0	3480	21600	16900	23800	18600
	Mn	mg/kg TR	2560	2160	38,1	4660	2520	4820	2230	1990
	Si	mg/kg TR	57200	54900	1130	16200	n.b.	60500	134000	174000
	S	mg/kg TR	1140	1020	43700	18800	9880	7970	4690	4550
	Cl	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	190	n.b.	230	160	90
	P	mg/kg TR	1170	842	287	196	115	261	226	205
	As	mg/kg TR	44,5	38,4	17,9	71	69	77	38	36
	Co	mg/kg TR	167	141	4,88	104	323	447	184	166
	Ni	mg/kg TR	179	142	5,58	266	351	499	208	190
	Zn	mg/kg TR	593	510	61,6	1900	1280	1450	678	622
	Pb	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cr	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cu	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cd	mg/kg TR	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Fortsetzung Anl. 8:

Medium	Kennwert	Einheit	Probe							
			F1	F2	G1	G2	H1	H2	H3	H4
Grobfiltrat	abf. Stoffe	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Filtrat	pH	1	7,97	7,94	2,63	7,47	7,52	n.b.	n.b.	n.b.
	t (pH)	°C	13,8	20,4	20,4	20,5	23,1	n.b.	n.b.	n.b.
	pH (Titration)	1	7,97	7,94	2,63	7,49	7,52	n.b.	n.b.	n.b.
	t (Titration)	°C	13,8	20,4	20,4	20,5	23,1	n.b.	n.b.	n.b.
	K _{Si4,3}	mmol/l	1,08	1,85	-	0,44	0,70	n.b.	n.b.	n.b.
	K _{B4,3}	mmol/l	-	-	9,86	-	-	-	-	-
	K _{B8,2}	mmol/l	0,09	0,08	18,1	0,12	0,14	n.b.	n.b.	n.b.
	elektr. Leitf.	µS/cm	945	616	7050	3810	2170	n.b.	n.b.	n.b.
	FTR	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2100	n.b.	n.b.	n.b.
	ρ (20 °C)	g/cm³	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	DOC	mg/l	5,3	6,6	9,8	8,0	11	n.b.	n.b.	n.b.
	DIC	mg/l	20	20	0,57	4,0	10	n.b.	n.b.	n.b.
	Na	mg/l	11,9	8,19	168	30,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	K	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	16,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Ca	mg/l	96,8	63,5	435	779	380	n.b.	n.b.	n.b.
	Mg	mg/l	19,5	13,7	196	150	92,7	n.b.	n.b.	n.b.
	Sr	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	3,37	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Fe ges. gelöst	mg/l	0,02	0,01	330	0,036	<0,01	n.b.	n.b.	n.b.
	Fe(II) gelöst	mg/l	<0,01	<0,01	274	<0,01	<0,01	n.b.	n.b.	n.b.
	Al	mg/l	<0,05	<0,05	2,23	<0,05	<0,05	n.b.	n.b.	n.b.
	Mn	mg/l	0,244	0,255	17,2	1,62	13,0	n.b.	n.b.	n.b.
	Si	mg/l	2,37	2,52	26,32	0,46	4,72	n.b.	n.b.	n.b.
	Sulfat	mg/l	241	131	3380	2580	1330	n.b.	n.b.	n.b.
	Cl	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	26,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	PO ₄ -P	mg/l	0,02	<0,01	0,12	<0,01	0,10	n.b.	n.b.	n.b.
	NH ₄ --N	mg/l	0,07	0,03	1,3	3,0	1,68	n.b.	n.b.	n.b.
	As	mg/l	<0,0005	<0,0005	0,0031	<0,0005	<0,0005	n.b.	n.b.	n.b.
	Co	mg/l	<0,005	<0,005	0,55	<0,005	0,16	n.b.	n.b.	n.b.
	Ni	mg/l	<0,005	<0,005	0,76	0,007	0,118	n.b.	n.b.	n.b.
	Zn	mg/l	0,018	<0,005	1,39	0,007	0,057	n.b.	n.b.	n.b.
	Pb	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cr	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cu	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Cd	mg/l	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Anl. 9: Bestimmungsgrenzen der durchgeführten Elementanalytik mit ICP-OES

Kennwert	Bestimmungsgrenze bei Wässern [mg/l]	Aufschluss	Bestimmungsgrenze bei Feststoffen [mg/kg]
Natrium	0,05	HF-Aufschluss	10
Kalium	0,5		100
Calcium	0,01		1
Magnesium	0,005		1
Eisen	0,01		2
Aluminium	0,05		1
Mangan	0,001		0,2
Silicium	0,02		40
Schwefel	0,05		10
Cobalt	0,001	Mikrowellen- druckaufschluss	0,2
Nickel	0,005		1
Zink	0,0005		0,1
Blei	0,005		1
Chrom	0,005		1
Kupfer	0,005		1
Cadmium	0,0005		0,1
Strontium	0,05		10
Phosphor	n. b.		5

Anl. 10: Ergebnisse der RFA

Chlorkonzentration im Trockenrückstand von Filterkuchen der Schlammproben aus den GRWA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz

Kennwert	Einheit	NG	BG	Probe A	Probe B	Probe C
Chlor	Ma.-%	0,05	0,18	< BG	< NG	< NG

Ergebnisse der RFA an Flockungsmitteln der GRWA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz

Kennwert	Einheit	NG	BG	Probe AK	Probe BK	Probe CK
K	Ma.-%	0,02	0,08	0,21	0,19	0,21
Ca	Ma.-%	0,08	0,28	52,17	43,42	43,74
Mg	Ma.-%	0,34	1,13	< BG	< NG	< BG
Al	Ma.-%	0,08	0,28	0,43	0,29	0,34
Si	Ma.-%	0,06	0,21	1,31	0,85	0,94
Fe	Ma.-%	0,01	0,04	0,37	0,27	0,30
Cu	mg/kg TR	13	45	< NG	< NG	< NG
Zn	mg/kg TR	9	30	< NG	< BG	< BG
O (Differenz)	Ma.-%	-	-	44,95	54,63	54,01

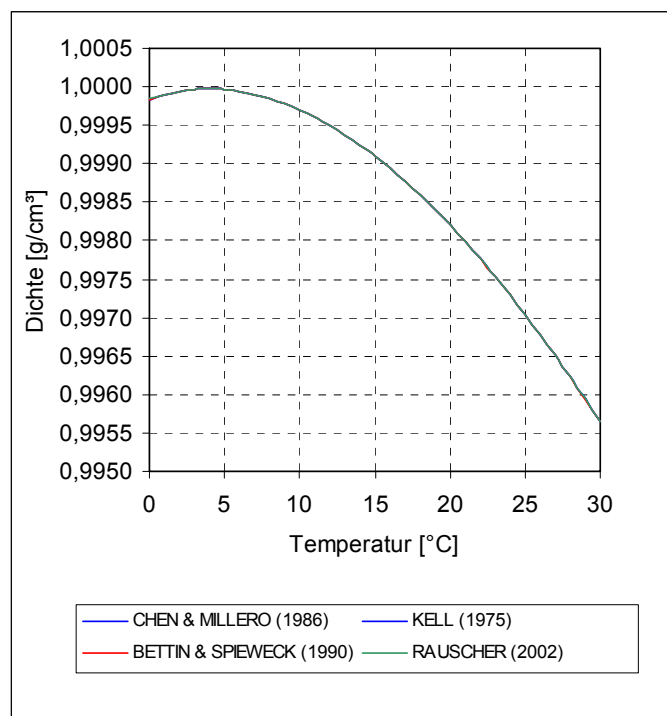
Ergebnisse der RFA am Trockenrückstand von Filterkuchen der Schlammproben aus dem Tagebausee Spreetal-NO und der GWRA Schwarze Pumpe

Kennwert	Einheit	NG	BG	Probe H1	Probe E1
Na	Ma.-%	0,43	1,43	< NG	< NG
K	Ma.-%	0,03	0,10	0,18	< BG
Ca	Ma.-%	0,03	0,11	0,94	2,84
Mg	Ma.-%	0,16	0,53	< NG	< NG
Al	Ma.-%	0,12	0,39	1,38	0,63
Si	Ma.-%	0,07	0,22	4,45	4,41
Fe	Ma.-%	0,09	0,30	28,29	34,63
S	Ma.-%	0,12	0,39	< BG	< BG
P	Ma.-%	0,02	0,08	< NG	< NG
Cl	Ma.-%	0,05	0,17	< BG	< NG
Cr	mg/kg TR	51	169	< NG	< NG
Mn	mg/kg TR	74	245	2114	4413
Co	mg/kg TR	193	644	2405	2645
Ni	mg/kg TR	20	67	409	503
Cu	mg/kg TR	13	43	< NG	< NG
Zn	mg/kg TR	31	103	951	810
Cd	mg/kg TR	4	15	< NG	< NG
Pb	mg/kg TR	104	345	< NG	< NG
As	mg/kg TR	136	453	< NG	< NG
O (Differenz)	Ma.-%	-	-	63,66	56,30

Anl. 11: Koeffizienten der Gleichungen (1) und (2) zur Berechnung der Dichte von gasfreiem Wasser bei Anwendung der ITS-90
(nach BETTIN & SPIEWECK 1990)

n	a_n	b_n	c
0	$9,99839564 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$9,9983952 \cdot 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1,6887236 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
1	$6,7998613 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1,6952577 \cdot 10^1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
2	$-9,1101468 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$-7,9905127 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
3	$1,0058299 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-3} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$-4,6241757 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-3} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
4	$-1,1275659 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-4} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1,0584601 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-4} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
5	$6,5985371 \cdot 10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}^{-5} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$-2,8103006 \cdot 10^{-10} \text{ }^\circ\text{C}^{-5} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Anl. 12: Dichte von reinem, gasfreiem Wasser bei Normaldruck im Temperaturbereich 0 ... 30 °C nach den Angaben verschiedener Autoren bei Anwendung der IPTS-68 bzw. ITS-90



Anl. 13: Koeffizienten für die Gleichungen (3) bis (5), (7) und (9)

Koeffi- zient	n						
	0	1	2	3	4	5	6
a_n	0,9998395	$6,7914 \cdot 10^{-5}$	$-9,0894 \cdot 10^{-6}$	$1,0171 \cdot 10^{-7}$	$-1,2846 \cdot 10^{-9}$	$1,1592 \cdot 10^{-11}$	$-5,0125 \cdot 10^{-14}$
b_n	$8,181 \cdot 10^{-4}$	$-3,85 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-8}$				
c_n	$1,965217 \cdot 10^4$	$1,48113 \cdot 10^2$	-2,293	$1,256 \cdot 10^{-2}$	$-4,18 \cdot 10^{-5}$		
d_n	3,2726	$-2,147 \cdot 10^{-4}$	$1,128 \cdot 10^{-4}$				
e_n	-68,0	18,209	-0,30866	$5,3445 \cdot 10^{-3}$	$-6,0721 \cdot 10^{-5}$	$3,1441 \cdot 10^{-7}$	
f_n	4,599	-0,1999	$2,79 \cdot 10^{-3}$				
g_n	0,3682	$-1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$				
h_n	50,885	-0,38364	$8,7185 \cdot 10^{-3}$	$-1,2519 \cdot 10^{-4}$	$1,3488 \cdot 10^{-6}$	$-6,7438 \cdot 10^{-9}$	
i_n	-0,1317	$2,732 \cdot 10^{-3}$	$-3,78 \cdot 10^{-5}$				
j_n	$-1,446 \cdot 10^{-2}$	$2,082 \cdot 10^{-4}$	$-3,83 \cdot 10^{-6}$				

Anl. 14: Spezifische Ausdehnungskoeffizienten ausgewählter Stoffe für $t = 25\text{ °C}$
(nach IMBODEN & WÜEST 1995)

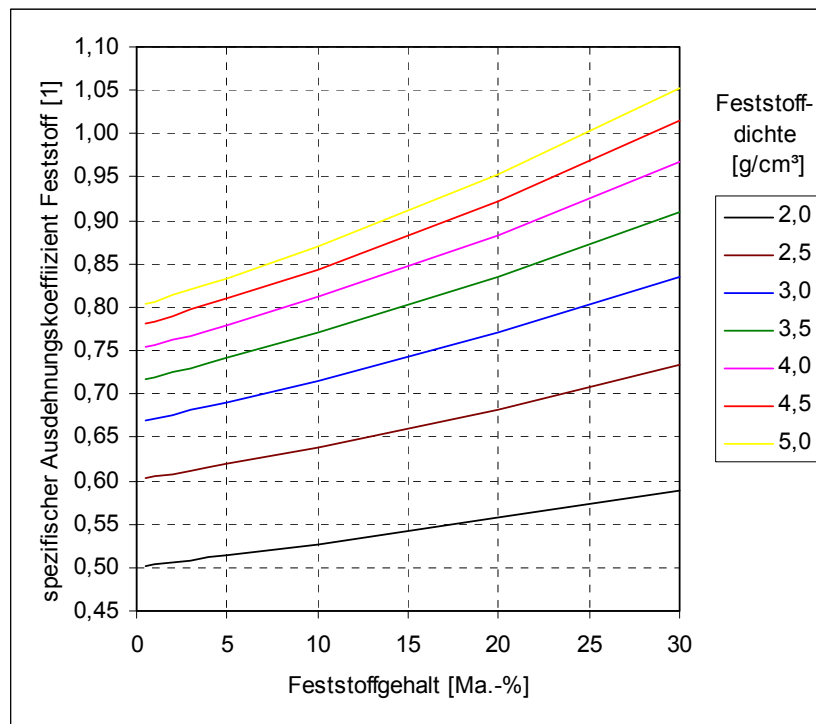
Wasserinhaltsstoff	β_i in [kg/g]	β_j in [kg/g]	β_k in [kg/g]
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$0,807 \cdot 10^{-3}$		
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$0,861 \cdot 10^{-3}$		
$\text{Na}(\text{HCO}_3)$	$0,727 \cdot 10^{-3}$		
$\text{K}(\text{HCO}_3)$	$0,669 \cdot 10^{-3}$		
$\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$	$0,838 \cdot 10^{-3}$		
$\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$	$0,462 \cdot 10^{-3}$		
Luft		$-0,09 \cdot 10^{-3}$	
CO_2		$0,273 \cdot 10^{-3}$	
suspendierter Stoff mit $\rho = 2,65\text{ g/cm}^3$			$0,623 \cdot 10^{-3}$
suspendierter Stoff mit $\rho = 1,1\text{ g/cm}^3$			$0,091 \cdot 10^{-3}$

Anl. 15: Dichte von Feststoffen bei Normaldruck

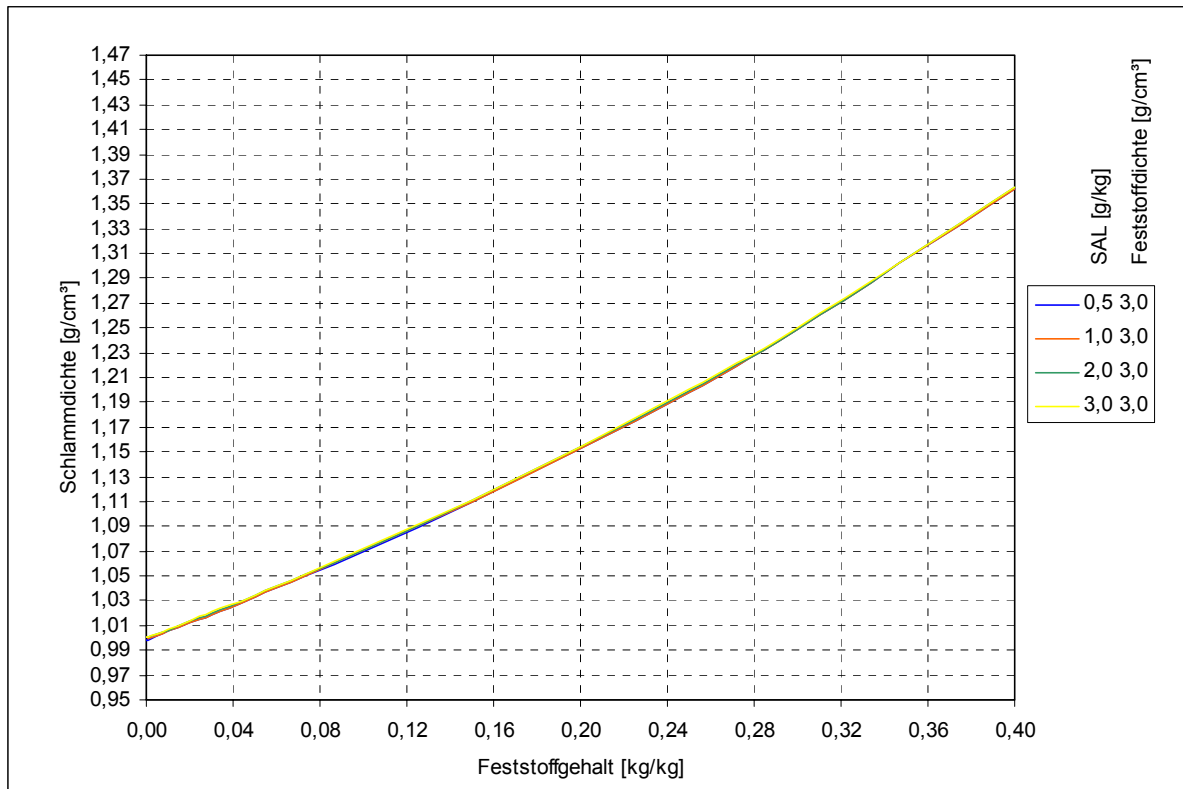
Name	Formel	Dichte [g/cm ³]	T [°C]	Quelle
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2,42	20	1)
Ammoniumhydrogencarbonat	NH_4HCO_3	1,573	20	1)
Baryt	BaSO_4	4,50	20	1)
Magnesit	MgCO_3	4,00	k. A.	2)
Calcit	CaCO_3	2,71	20	1)
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2,24	20	1)
Calciumoxid	CaO	3,352	20	1)
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$	2,31	k. A.	2)
Ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3,4 ... 3,9	20	1)
Magnetit	Fe_3O_4	5,1	20	1)
Hämatit	Fe_2O_3	5,24	20	1)
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	4,3	k. A.	2)
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	4,0	k. A.	2)
Schwertmannit	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9,6}(\text{SO}_4)_{3,2} \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$	3,77 ... 3,99	k. A.	3)
Manganit (Braunstein)	MnO_2	5,026	20	1)
Orthokieselsäure	H_4SiO_4	1,57	20	1)
Quarz	SiO_2	2,65	20	1)
Kaolinit	$\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$	2,58 ... 2,60	k. A.	2)
Orthoklas	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	2,54 ... 2,57	k. A.	2)
Oligoklas	$(\text{Na,Ca})[(\text{Si,Al})_4\text{O}_8]$	2,64	k. A.	2)
Muskovit	$\text{KAl}_2[(\text{OH,F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	2,76 ... 3,10	k. A.	2)
Biotit	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[(\text{OH,F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	3,02 ... 3,12	k. A.	2)

Quellen: 1) ARNDT (1980) 2) RÖSLER (1979) 3) BIGHAM, CARLSON & MURAD (1994)

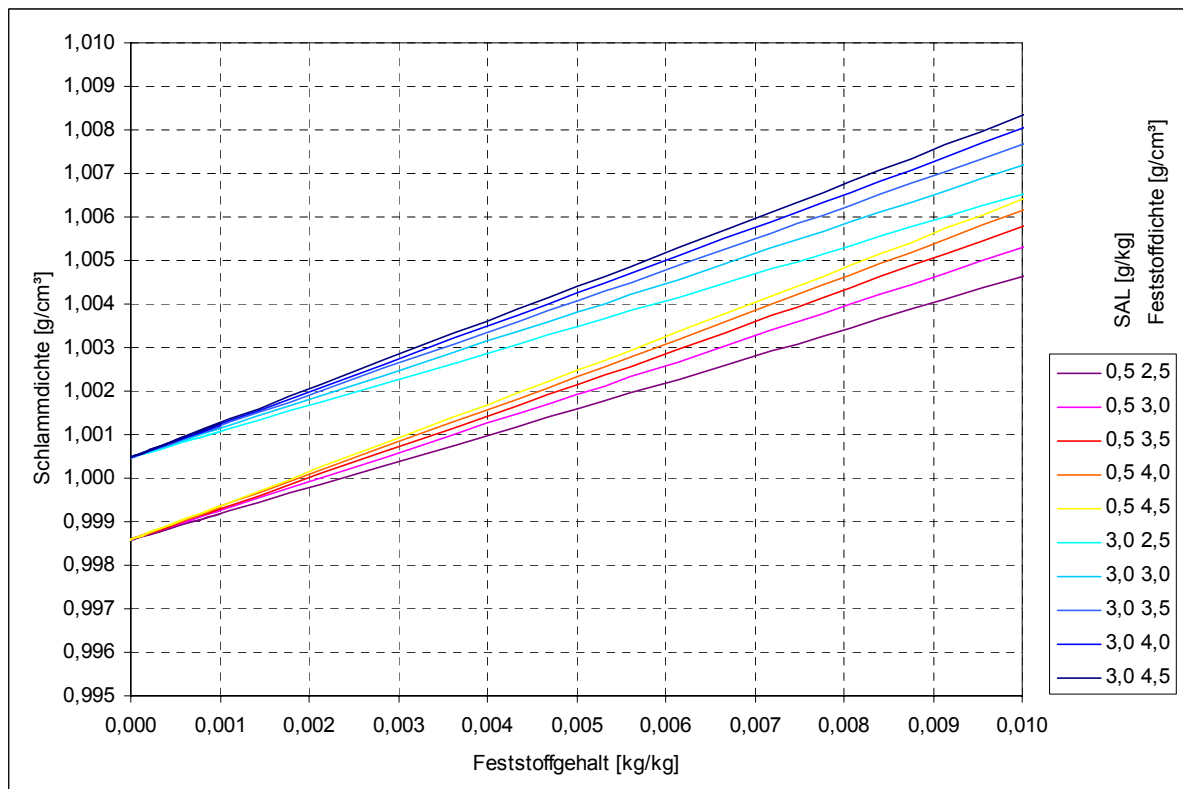
- Anl. 16: Abhängigkeit des Feststoff-Ausdehnungskoeffizienten β_F von der Feststoffdichte und dem Feststoffgehalt im Schlamm
(Berechnung für $SAL = 0 \text{ g/kg}$ und $t = 20 \text{ °C}$)



Anl. 17: Schlammichte als Funktion des Feststoffgehaltes und der Salinität
(Berechnung für $\rho_F = 3 \text{ g/cm}^3$, $p_h = 0 \text{ Pa}$, $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$ und $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)



Anl. 18: Dichte von Dünnschlämmen als Funktion des Feststoffgehaltes, der Feststoffdichte und der Salinität
(Berechnung für Normaldruck und $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)



Anl. 19: Gleichungen des physikalischen Schlamm-Modells sowie deren Lösungen mit analytisch ermittelten und tabellierten Kennwerten

Kennwert	Gleichung	Lösung
Wassergehalt eines Schlammes	$WG = \frac{m_S - m_{TR}}{m_S} = 1 - TR$	analytische Bestimmung
Trockenrückstand eines Schlammes	$TR = \frac{m_{TR}}{m_S} = 1 - WG$	analytische Bestimmung
Salinität des Schlammwassers	$SAL = \frac{m_{SAL}}{m_W}$	$SAL \approx \frac{FTR}{\rho_W}$
	$SAL = \frac{\sum_{i=1}^I C_{miW}}{\rho_W}$	$SAL \approx \frac{\sum_{i=1}^r C_{iW}}{\rho_W}$
	$SAL = -\frac{\rho_{pur}}{2 \cdot \rho_0 \cdot \beta_{SAL}} + \sqrt{\frac{\rho_{pur}^2}{4 \cdot \rho_0^2 \cdot \beta_{SAL}^2} + \frac{SAL_V}{\rho_0 \cdot \beta_{SAL}}}$	$SAL \approx -\frac{1}{2 \cdot \beta_{SAL}} + \sqrt{\frac{1}{4 \cdot \beta_{SAL}^2} + \frac{SAL_V}{\rho_0 \cdot \beta_{SAL}}}$
Salinität, volumenbezogen	$SAL_V = \frac{m_{SAL}}{V_W} = SAL \cdot \rho_W$	$SAL_V \approx FTR$
	$SAL_V = \sum_{i=1}^I C_{miW}$	$SAL_V \approx \sum_{i=1}^r C_{miW}$
Masse deionisierten Wassers	$m_{pur} = m_0 + m_{GAS}$	$m_{pur} \approx WG \cdot m_S$
	$m_{pur} = m_W \cdot (1 - SAL)$	$m_{pur} \approx m_W \cdot \left(1 - \frac{FTR}{\rho_W}\right)$
	$m_{pur} = m_W \cdot \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^I C_{iW}}{\rho_W}\right)$	$m_{pur} \approx m_W \cdot \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^r C_{iW}}{\rho_W}\right)$
Masse des Schlammwassers	$m_W = \frac{m_{pur}}{1 - SAL}$	$m_W \approx \frac{WG \cdot m_S}{1 - SAL}$
Feststoffmasse	$m_F = m_S - m_W = m_S - \frac{m_{pur}}{1 - SAL} = m_S \cdot FG$	$m_F \approx m_S \cdot \left(1 - \frac{WG}{1 - SAL}\right)$
Masse der gelösten Salze	$m_{SAL} = m_{pur} \cdot \frac{SAL}{1 - SAL} = m_S \cdot SAL \cdot (1 - FG)$	$m_{SAL} \approx m_S \cdot SAL \cdot \frac{WG}{1 - SAL}$
	$m_{SAL} = \sum_{i=1}^I (C_{miW} \cdot V_W)$	$m_{SAL} \approx \sum_{i=1}^r (C_{miW} \cdot V_W)$
	$m_{SAL} = \frac{m_{pur}}{\rho_W \cdot (1 - SAL)} \cdot \sum_{i=1}^I C_{miW}$	$m_{SAL} \approx \frac{m_S \cdot WG}{\rho_W \cdot (1 - SAL)} \cdot \sum_{i=1}^r C_{miW}$
Masse der gelösten Gase	$m_{GAS} = \sum_{j=1}^m (C_{mjW} \cdot V_W)$	$m_{GAS} \approx \sum_{j=1}^s (C_{mjW} \cdot V_W)$
	$m_{GAS} = \frac{m_{pur}}{\rho_W \cdot (1 - SAL)} \cdot \sum_{j=1}^m C_{mjW}$	$m_{GAS} \approx \frac{WG \cdot m_S}{\rho_W \cdot (1 - SAL)} \cdot \sum_{j=1}^s C_{mjW}$

Fortsetzung Anl. 19:

Kennwert	Gleichung	Lösung
Volumen des deionisierten Wassers	$V_{\text{pur}} = \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_{\text{pur}}}$	$V_{\text{pur}} \approx \frac{WG \cdot m_S}{\rho_0}$
	$V_{\text{pur}} = \frac{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}{\rho_{\text{pur}}} \cdot V_W$	$V_{\text{pur}} \approx \frac{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}{\rho_0} \cdot V_W$
Volumen des Schlammwassers	$V_W = \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$	$V_W \approx \frac{m_S \cdot WG}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$
Feststoffvolumen	$V_F = V_S - \frac{m_{\text{pur}}}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$	$V_F \approx V_S - \frac{WG \cdot m_S}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$
	$V_F = V_S \cdot \left(1 - \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}\right)$	$V_F \approx V_S \cdot \left(1 - \frac{\rho_S \cdot WG}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}\right)$
Volumenänderung durch gelöste Salze	$\Delta V_{\text{SAL}} = m_{\text{pur}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} - \frac{1}{\rho_{\text{pur}}}\right)$	$\Delta V_{\text{SAL}} \approx WG \cdot m_S \cdot \left(\frac{1}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} - \frac{1}{\rho_0}\right)$
	$\Delta V_{\text{SAL}} = V_S \cdot \left(\chi - \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_{\text{pur}}}\right)$	$\Delta V_{\text{SAL}} \approx WG \cdot \rho_S \cdot V_S \cdot \left(\frac{1}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} - \frac{1}{\rho_0}\right)$
Dichte reinen, gasfreien Wassers		$\rho_0 = \sum_{n=0}^6 (a_n \cdot t_{68}^n)$
Dichte deionisierten Wassers	$\rho_{\text{pur}} = \rho_0 + \Delta \rho_{\text{GAS}}$	$\rho_{\text{pur}} \approx \rho_0$
	$\rho_{\text{pur}} = \rho_0 \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^m (\beta_j \cdot m_{mj})\right)$	$\rho_{\text{pur}} \approx \rho_0 \cdot \left(1 + \sum_{j=1}^s (\beta_j \cdot m_{mj})\right)$
Salinitätskoeffizient	$\beta_{\text{SAL}} = \frac{\rho_W - \rho_{\text{pur}}}{\rho_0 \cdot \text{SAL}}$	$\beta_{\text{SAL}} \approx \frac{\frac{\rho_W}{\rho_0} - 1}{\text{SAL}}$
		$\beta_{\text{SAL}} = \frac{\sum_{n=0}^2 (b_n \cdot t_{68}^n)}{\rho_0}$
Feststoff-Ausdehnungs-koeffizient	$\beta_F = \frac{\rho_S - \rho_{\text{pur}} - \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}}{\rho_0 \cdot \text{FG}}$	$\beta_F \approx \frac{\rho_S - \rho_0 \cdot (1 + \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL})}{\rho_0 \cdot \left(1 - \frac{WG}{1 - \text{SAL}}\right)}$
Dichte des Schlammwassers	$\rho_W = \rho_0 + \text{SAL} \cdot \sum_{n=0}^2 (b_n \cdot t_{68}^n) + \Delta \rho_{\text{GAS}}$	$\rho_W \approx \rho_0 + \text{SAL} \cdot \sum_{n=0}^2 (b_n \cdot t_{68}^n)$
	$\rho_W = \rho_{\text{pur}} + \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}$	$\rho_W \approx \rho_0 \cdot (1 + \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL})$
	$\rho_W = \frac{\rho_{\text{pur}}}{2} + \sqrt{\frac{\rho_{\text{pur}}^2}{4} + \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}_V}$	$\rho_W \approx \frac{\rho_0}{2} + \sqrt{\frac{\rho_0^2}{4} + \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \text{SAL}_V}$
salzbedingte Dichteänderung der wässrigen Phase	$\Delta \rho_{\text{SAL}} = \rho_W - \rho_{\text{pur}}$	$\Delta \rho_{\text{SAL}} \approx \rho_W - \rho_0$
	$\Delta \rho_{\text{SAL}} = \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^l C_{miW}}{\rho_W}$	$\Delta \rho_{\text{SAL}} \approx \rho_0 \cdot \beta_{\text{SAL}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^r C_{miW}}{\rho_W}$

Fortsetzung Anl. 19:

Kennwert	Gleichung	Lösung
gasbedingte Dichteänderung der wässrigen Phase	$\Delta \rho_{\text{GAS}} = \rho_{\text{pur}} - \rho_0$	$\Delta \rho_{\text{GAS}} \approx 0$
	$\Delta \rho_{\text{GAS}} = \rho_0 \cdot \sum_{j=1}^m (\beta_j \cdot m_{mj})$	$\Delta \rho_{\text{GAS}} \approx \rho_0 \cdot \sum_{j=1}^s (\beta_j \cdot m_{mj})$
gasbedingte Dichteänderung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei $p_h = 0$	$\Delta \rho_{\text{GAS}} = \rho_{\text{pur}} - \rho_0$	$\Delta \rho_{\text{Luft}} = (-4,612 + 0,106 \cdot t \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \cdot 10^{-3} \cdot \text{kg/m}^3$
		$\Delta \rho_{\text{Luft}} \approx -2,6 \cdot 10^{-3} \cdot C_n$
relatives Wasservolumen	$\chi = \frac{V_W}{V_S} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} = \frac{\rho_S}{\rho_W} \cdot (1 - \text{FG}_S)$	$\chi \approx \frac{\rho_S \cdot \text{WG}}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$
relatives Feststoffvolumen	$\nu = \frac{V_F}{V_S} = 1 - \frac{m_{\text{pur}} \cdot \rho_S}{m_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL})} = 1 - \frac{\rho_S}{\rho_W} \cdot (1 - \text{FG}_S)$	$\nu \approx 1 - \frac{\rho_S \cdot \text{WG}}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}$
dem Feststoffvolumen zugehöriges Wasservolumen	$\sigma = \frac{V_W}{V_F} = \frac{m_{\text{pur}}}{V_S \cdot \rho_W \cdot (1 - \text{SAL}) - m_{\text{pur}}}$	$\sigma \approx \frac{\text{WG}}{\frac{\rho_W}{\rho_S} \cdot (1 - \text{SAL}) - \text{WG}}$
Feststoffdichte	$\rho_F = \rho_S \cdot \frac{1 - \text{SAL} - \frac{m_{\text{pur}}}{m_S}}{1 - \text{SAL} - \frac{\rho_S \cdot m_{\text{pur}}}{\rho_W \cdot m_S}}$	$\rho_F \approx \rho_S \cdot \frac{1 - \text{SAL} - \text{WG}}{1 - \text{SAL} - \frac{\rho_S}{\rho_W} \cdot \text{WG}}$
Schlammmdichte	$\rho_S = \frac{\rho_F \cdot V_F + \rho_W \cdot V_W}{V_F + V_W} = \frac{m_S}{\frac{m_F}{\rho_F} + \frac{m_W}{\rho_W}}$	$\rho_S \approx \frac{1}{1 - \frac{\text{WG}}{1 - \text{SAL}} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_F} + \frac{\text{WG}}{1 - \text{SAL}} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_S}} \approx \frac{1}{\frac{\text{FG}_S}{\rho_F} + \frac{1 - \text{FG}_S}{\rho_W}}$
Masse der zu untersuchenden Festphase	$m_{\text{FFe}} = m_F - \sum_{k=2}^n m_{\text{Fk}}$	$m_{\text{FFe}} \approx m_S \cdot \left(1 - \frac{\text{WG}}{1 - \text{SAL}}\right) - \sum_{k=2}^n m_{\text{Fk}}$
Volumen der zu untersuchenden Festphase	$V_{\text{FFe}} = V_F - \sum_{k=2}^n V_{\text{Fk}} = V_S \cdot (1 - \chi) - \sum_{k=2}^n \frac{m_{\text{Fk}}}{\rho_{\text{Fk}}}$	$V_{\text{FFe}} \approx V_S \cdot \left(1 - \frac{\text{WG} \cdot \rho_S}{\rho_W \cdot (1 - \text{SAL})}\right) - \sum_{k=2}^n \frac{m_{\text{Fk}}}{\rho_{\text{Fk}}}$
Dichte der zu untersuchenden Festphase	$\rho_{\text{FFe}} = \frac{m_{\text{FFe}}}{V_{\text{FFe}}}$	
stoffspezifischer Masseanteil im Schlammwasser	$m_{\text{miW}} = \frac{m_{\text{iW}}}{m_W}$	$m_{\text{miW}} = \frac{C_{\text{miW}}}{\rho_W}$
Salinitätsanteil am Trockenrückstand	$\text{SAL}_{\text{W} \rightarrow \text{TR}} = \frac{m_{\text{SAL}}}{m_{\text{TR}}} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot \text{SAL}}{m_{\text{TR}} \cdot (1 - \text{SAL})}$	$\text{SAL}_{\text{W} \rightarrow \text{TR}} \approx \frac{\text{WG} \cdot \text{SAL}}{\text{TR} \cdot (1 - \text{SAL})}$
stoffspezifischer Salinitätsanteil am Trockenrückstand	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{TR}} = \frac{m_{\text{iW}}}{m_{\text{TR}}} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot C_{\text{miW}}}{m_{\text{TR}} \cdot (1 - \text{SAL}) \cdot \rho_W}$	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{TR}} \approx \frac{\text{WG} \cdot C_{\text{miW}}}{\text{TR} \cdot (1 - \text{SAL}) \cdot \rho_W}$
stoffspezifischer Salinitätsanteil am Schlamm	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{S}} = \frac{m_{\text{iW}}}{m_S} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot C_{\text{miW}}}{m_S \cdot (1 - \text{SAL}) \cdot \rho_W}$	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{S}} \approx \frac{\text{WG} \cdot C_{\text{miW}}}{(1 - \text{SAL}) \cdot \rho_W}$
Salinitätsanteil am spezifischen Stoffgehalt im Trockenrückstand	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{iTR}} = \frac{m_{\text{iW}}}{m_{\text{iTR}}} = \frac{m_{\text{miW} \rightarrow \text{TR}}}{m_{\text{miTR}}}$	$m_{\text{miW} \rightarrow \text{iTR}} \approx \frac{\text{WG} \cdot C_{\text{miW}}}{m_{\text{miTR}} \cdot \text{TR} \cdot (1 - \text{SAL}) \cdot \rho_W}$

Fortsetzung Anl. 19:

Kennwert	Gleichung	Lösung
stoffspezifischer Trockenrückstand	$m_{miTR \rightarrow S} = \frac{m_{iTR}}{m_S} = m_{miTR} \cdot \frac{m_{TR}}{m_S}$	$m_{miTR \rightarrow S} = m_{miTR} \cdot TR$
Feststoffgehalt des Schlammes	$FG_S = \frac{m_F}{m_S} = 1 - \frac{m_{pur}}{m_S \cdot (1 - SAL)}$	$FG_S \approx 1 - \frac{WG}{1 - SAL} = \frac{TR - SAL}{1 - SAL}$
Feststoffanteil am Trockenrückstand	$FG_{TR} = \frac{m_F}{m_{TR}} = \frac{m_S}{m_{TR}} \cdot \frac{m_{pur}}{m_{TR} \cdot (1 - SAL)} = \frac{FG_S}{TR}$	$FG_{TR} \approx \frac{1}{TR} \cdot \left(1 - \frac{WG}{1 - SAL}\right) = \frac{TR - SAL}{TR \cdot (1 - SAL)}$
stoffspezifischer Feststoffanteil am Trockenrückstrand	$m_{miF \rightarrow TR} = \frac{m_{iF}}{m_{TR}} = m_{miTR} \cdot m_{miW \rightarrow TR}$	$m_{miF \rightarrow TR} \approx m_{miTR} \cdot \frac{WG \cdot C_{miW}}{TR \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}$
stoffspezifischer Feststoffanteil am Schlamm	$m_{miF \rightarrow S} = \frac{m_{iF}}{m_S} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot \frac{m_{TR}}{m_S} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot TR$	$m_{miF \rightarrow S} \approx TR \cdot m_{miTR} \cdot \frac{WG \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W}$
Masseanteil am Feststoff	$m_{miF} = \frac{m_{iF}}{m_F} = m_{miF \rightarrow TR} \cdot \frac{TR}{FG_S} = \frac{m_{miF \rightarrow TR}}{FG_{TR}}$	$m_{miF} \approx \frac{TR \cdot (1 - SAL) \cdot m_{miTR} \cdot \frac{WG \cdot C_{miW}}{\rho_W}}{TR - SAL}$
stoffspezifischer feststoffgebundener Masseanteil am Originalschlamm	$m_{miF \rightarrow oS} = \frac{m_{iFoS}}{m_{oS}} = m_{miF \rightarrow TR_{tS}} \cdot \frac{m_{TR_{tS}}}{m_{F_{tS}}} \cdot \frac{m_{FoS}}{m_{oS}}$	$m_{miF \rightarrow oS} \approx \frac{TR_{tS} \cdot m_{miTR_{tS}} \cdot \frac{WG_{tS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W}}{TR_{tS} - SAL}$ $\frac{TR_{oS} - SAL}{TR_{oS} - SAL}$
	$m_{miF \rightarrow oS} = m_{miF \rightarrow TR_{tS}} \cdot \frac{FG_{oS}}{FG_{TR_{tS}}} = m_{miF} \cdot FG_{oS}$	
stoffspezifischer salinitätsbedingter Masseanteil am Originalschlamm	$m_{miW \rightarrow oS} = \frac{m_{iWoS}}{m_{oS}} = \frac{m_{pur} \cdot C_{miW}}{m_{oS} \cdot (1 - SAL) \cdot \rho_W}$	$m_{miW \rightarrow oS} \approx \frac{WG_{oS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W}$
stoffspezifischer Masseanteil am Originalschlamm	$m_{mioS} = \frac{m_{ioS}}{m_{oS}} = m_{miF \rightarrow oS} + m_{miW \rightarrow oS}$	
stoffspezifische feststoffgebundene Massekonzentration im Originalschlamm	$C_{miF \rightarrow oS} = \frac{m_{iFoS}}{V_{oS}} = m_{miF \rightarrow oS} \cdot \rho_{oS}$	$C_{miF \rightarrow oS} \approx \frac{TR_{tS} \cdot m_{miTR_{tS}} \cdot \frac{WG_{tS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W} \cdot \rho_{oS}}{TR_{tS} - SAL}$ $\frac{TR_{oS} - SAL}{TR_{oS} - SAL}$
	$C_{miF \rightarrow oS} = m_{miF \rightarrow TR_{tS}} \cdot \frac{FG_{oS}}{FG_{TR_{tS}}} \cdot \rho_{oS}$	
stoffspezifische salinitätsbedingte Massekonzentration im Originalschlamm	$C_{miW \rightarrow oS} = \frac{m_{iWoS}}{V_{oS}} = m_{miW \rightarrow oS} \cdot \rho_{oS}$	$C_{miW \rightarrow oS} \approx \frac{WG_{oS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W} \cdot \rho_{oS}$
stoffspezifische Massekonzentration im Originalschlamm	$C_{mioS} = \frac{m_{ioS}}{V_{oS}} = C_{miF \rightarrow oS} + C_{miW \rightarrow oS}$	
spezifische feststoffgebundene Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm	$C_{niF \rightarrow oS} = \frac{n_{iFoS}}{V_{oS}} = \frac{C_{miF \rightarrow oS}}{M_i}$	$C_{niF \rightarrow oS} \approx \frac{TR_{tS} \cdot m_{miTR_{tS}} \cdot \frac{WG_{tS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W} \cdot \rho_{oS}}{TR_{tS} - SAL} \cdot \frac{1}{M_i}$ $\frac{TR_{oS} - SAL}{TR_{oS} - SAL}$
spezifische salinitätsbedingte Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm	$C_{niW \rightarrow oS} = \frac{n_{iWoS}}{V_{oS}} = \frac{C_{miW \rightarrow oS}}{M_i}$	$C_{niW \rightarrow oS} \approx \frac{WG_{oS} \cdot C_{miW}}{(1 - SAL) \cdot \rho_W} \cdot \frac{\rho_{oS}}{M_i}$
spezifische Stoffmengenkonzentration im Originalschlamm	$C_{nioS} = \frac{m_{ioS}}{V_{oS}} = C_{niF \rightarrow oS} + C_{niW \rightarrow oS}$	

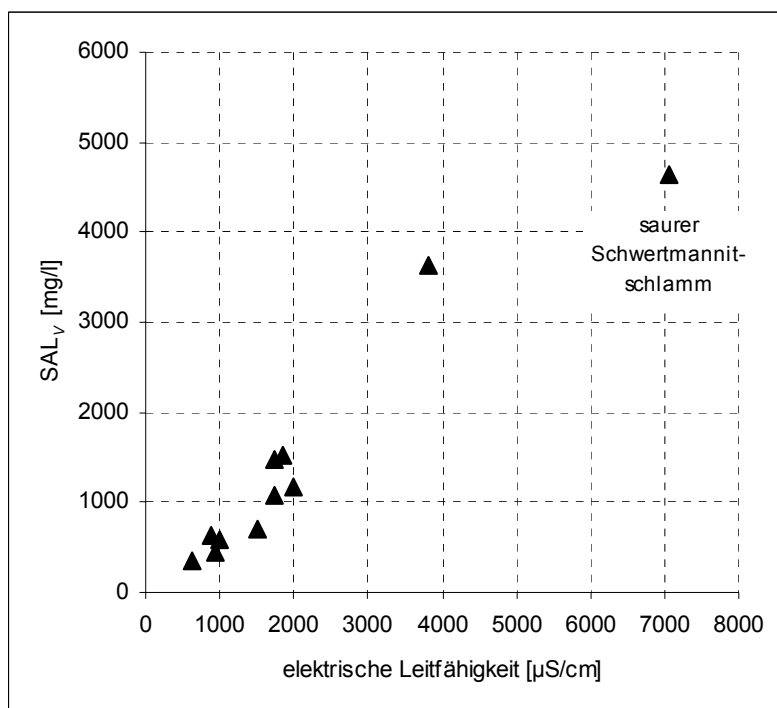
Fortsetzung Anl. 19:

Kennwert	Gleichung	Lösung
spezifischer feststoffgebundener Anteil	$FA_i = \frac{n_{iFoS}}{n_{iOs}} \cdot 100\% = \frac{m_{iFoS}}{m_{iOs}} \cdot 100\%$	
	$FA_i = \frac{100\%}{\frac{C_{niW \rightarrow oS}}{C_{niF \rightarrow oS}} + 1} = \frac{100\%}{\frac{C_{miW \rightarrow oS}}{C_{miF \rightarrow oS}} + 1} = \frac{100\%}{\frac{m_{miW \rightarrow oS}}{m_{miF \rightarrow oS}} + 1}$	
	$FA_i = \frac{C_{niF \rightarrow oS}}{C_{niOs}} \cdot 100\% = \frac{C_{miF \rightarrow oS}}{C_{miOs}} \cdot 100\% = \frac{m_{miF \rightarrow oS}}{m_{miOs}} \cdot 100\%$	

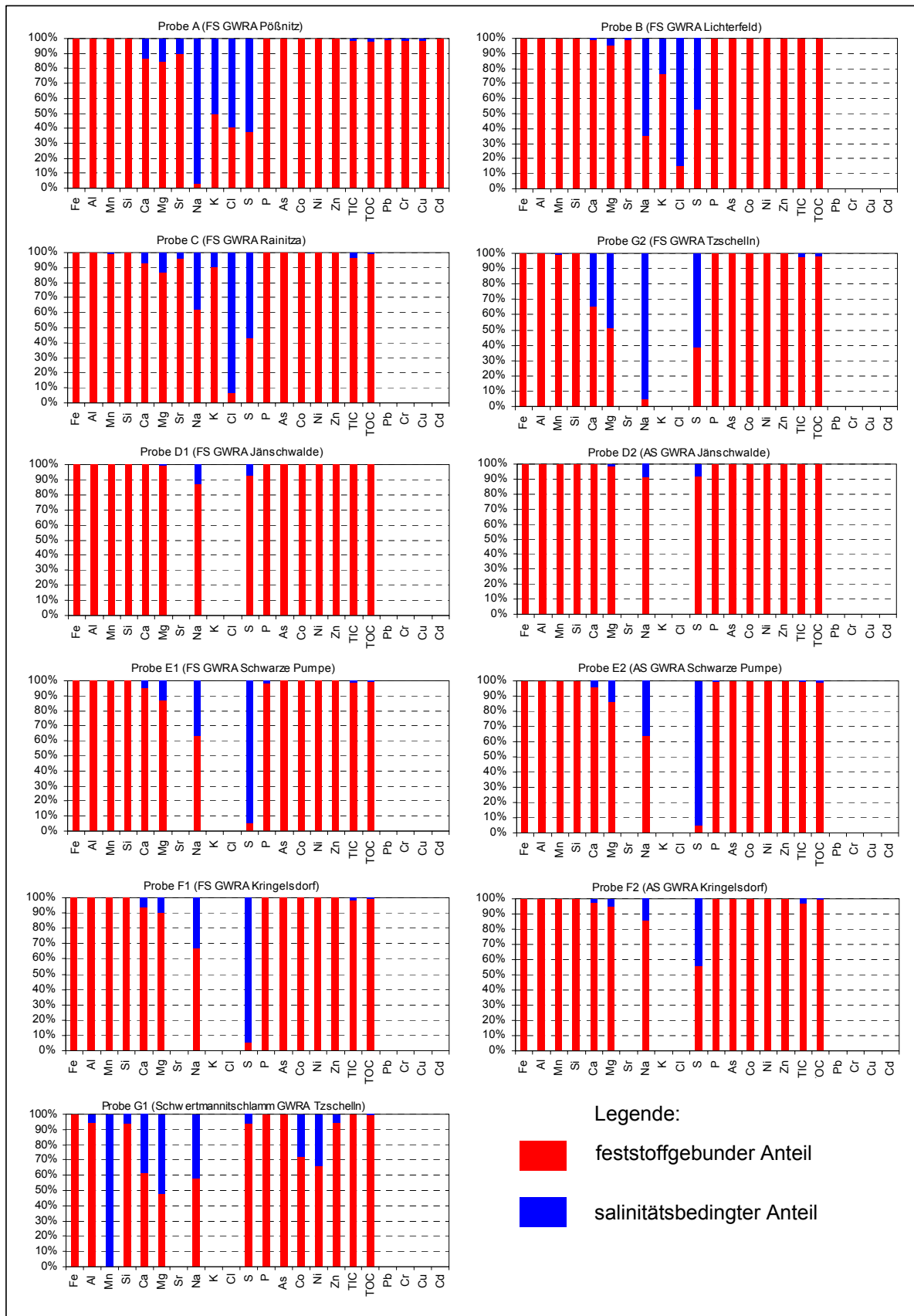
Anl. 20: Physikalische Kennwerte der untersuchten Schlämme

Kennwert	Einheit	Probe					
		A	B	C	D1	D2	
		Pö_FS	Li_FS	Ra_FS	Jä_FS	Jä_AS	
ρ_W (20 °C)	g/cm³	0,99937	0,99868	0,99932	0,99873	0,99865	
ρ_{oS} (20 °C)	g/cm³	1,0027	0,9988	1,0010	1,0764	1,0508	
SAL	mg/kg	1530	626	1473	697	590	
SAL _V	mg/l	1529	625	1472	696	589	
WG _{oS}	Ma.-% oS	99,37	99,91	99,65	89,30	90,60	
WG _{tS}	Ma.-% tS	95,51	91,06	93,62	57,56	70,40	
TR _{oS}	Ma.-% oS	0,63	0,09	0,35	10,70	9,40	
TR _{tS}	Ma.-% tS	4,49	8,94	6,38	42,44	29,60	
FG _{oS}	Ma.-% oS	0,47	0,03	0,21	10,64	9,35	
FG _{tS}	Ma.-% tS	4,35	8,89	6,24	42,40	29,56	
SAL _{W→TRoS}	Ma.-% TR	24,3	68,9	41,6	0,6	0,6	
SAL _{W→TRtS}	Ma.-% TR	3,3	0,6	2,2	0,1	0,1	
FG _{TRoS}	Ma.-% TR	75,7	31,1	58,4	99,4	99,4	
FG _{TRtS}	Ma.-% TR	96,7	99,4	97,8	99,9	99,9	
Kennwert	Einheit	Probe					
		E1	E2	F1	F2	G1	G2
		SP_FS	SP_AS	Kr_FS	Kr_AS	Tz_FS	Tz_sS
ρ_W (20 °C)	g/cm³	0,99903	0,99909	0,99855	0,99848	1,00174	1,00097
ρ_{oS} (20 °C)	g/cm³	1,0053	1,0268	1,0038	1,0418	1,1688	1,0101
SAL	mg/kg	1081	1164	458	356	4640	3636
SAL _V	mg/l	1080	1163	457	355	4648	3640
WG _{oS}	Ma.-% oS	98,89	95,80	98,80	96,60	80,00	98,45
WG _{tS}	Ma.-% tS	94,50	93,02	93,03	91,20	71,10	93,07
TR _{oS}	Ma.-% oS	1,11	4,20	1,20	3,40	20,00	1,55
TR _{tS}	Ma.-% tS	5,50	6,98	6,97	8,80	28,90	6,93
FG _{oS}	Ma.-% oS	1,00	4,09	1,16	3,37	19,63	1,19
FG _{tS}	Ma.-% tS	5,40	6,87	6,93	8,77	28,57	6,59
SAL _{W→TRoS}	Ma.-% TR	9,6	2,7	3,8	1,0	1,9	23,2
SAL _{W→TRtS}	Ma.-% TR	1,9	1,6	0,6	0,4	1,1	4,9
FG _{TRoS}	Ma.-% TR	90,4	97,3	96,2	99,0	98,1	76,8
FG _{TRtS}	Ma.-% TR	98,1	98,4	99,4	99,6	98,9	95,1

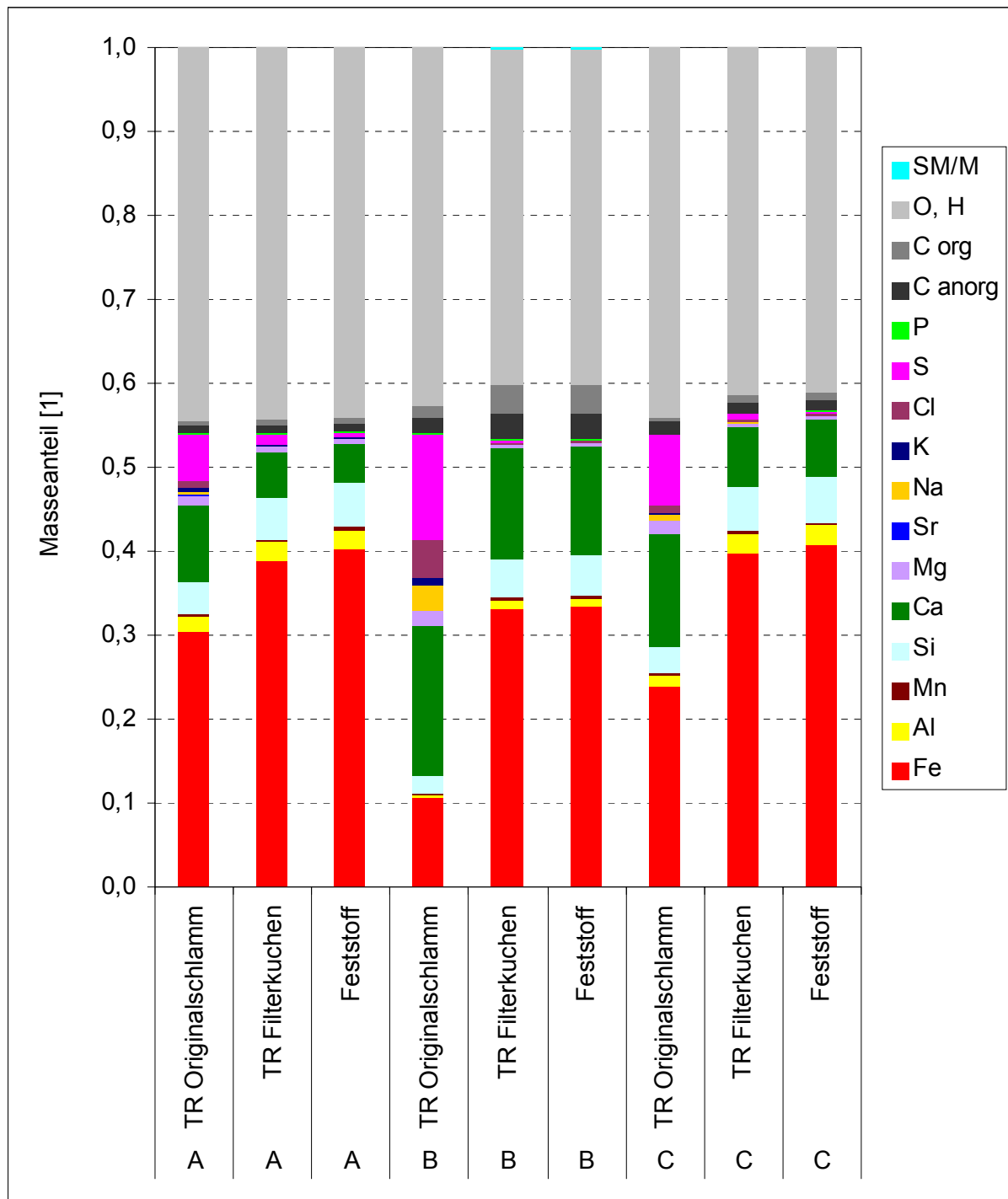
Anl. 21: Zusammenhang zwischen Salinität und elektrischer Leitfähigkeit der Schlammwässer



Anl. 22: Zusammensetzung des Trockenrückstandes der teilentwässerten Schlämme (Filterkuchen) nach feststoffgebundenen und salinitätsbedingten Anteilen der Elemente



Anl. 23: Chemische Zusammensetzung der Trockenrückstände des Originalschlammes, teilentwässerten Schlammes (Filterkuchen) und des Feststoffanteils für die Proben A, B und C



Anl. 24: Chemische Zusammensetzung des Feststoffs der Schlämme
(Angaben in Ma.-% F)

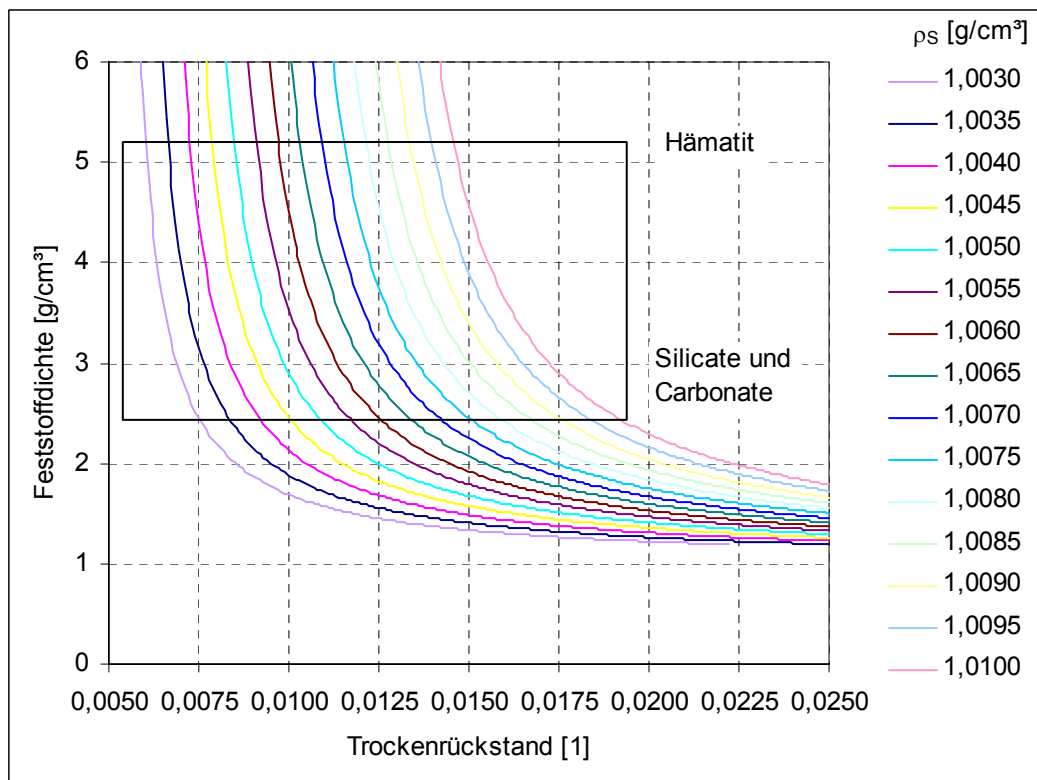
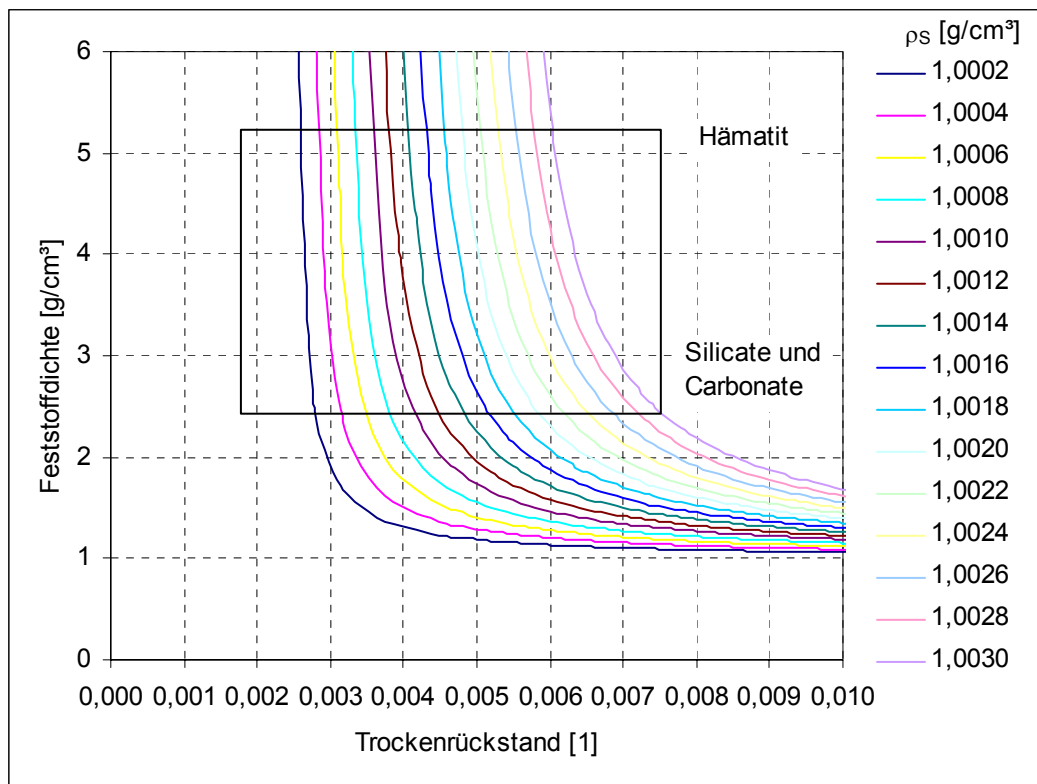
Kennwert	Probe										
	A	B	C	D1	D2	E1	E2	F1	F2	G1	G2
Fe	40,21	33,31	40,68	4,00	20,23	32,71	33,42	45,48	40,85	43,21	49,21
Al	2,23	1,07	2,35	0,36	0,98	1,46	1,20	2,21	1,71	0,01	0,37
Mn	0,42	0,35	0,35	0,13	0,37	0,37	0,38	0,26	0,22	0,00	0,49
Si	5,14	4,70	5,30	1,54	5,13	5,87	4,47	5,75	5,51	0,11	1,70
Ca	4,72	13,06	6,82	33,62	13,40	6,78	5,36	1,98	2,85	0,17	2,04
Mg	0,64	0,35	0,42	0,69	0,32	0,66	0,67	0,23	0,26	0,05	0,23
Sr	0,04	0,05	0,06	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,02
Na	0,00	0,02	0,05	0,05	0,08	0,04	0,04	0,03	0,05	0,06	0,00
K	0,04	0,03	0,10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,01
Cl	0,08	0,01	0,00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,00
S	0,44	0,13	0,33	0,18	0,18	0,02	0,02	0,01	0,06	4,14	0,76
P	0,17	0,20	0,04	0,04	0,13	0,00	0,00	0,12	0,08	0,03	0,02
SM/M	0,07	0,14	0,11	0,05	0,02	0,18	0,17	0,10	0,08	0,01	0,25
C anorg.	1,03	2,88	1,29	6,98	3,70	1,66	1,65	0,80	0,71	0,04	0,27
C org.	0,70	3,46	0,91	5,22	5,15	0,99	0,89	1,33	1,28	0,53	0,67
O, H, sonstige Elemente	44,06	40,24	41,19	47,14	50,31	49,26	51,73	41,70	46,34	51,64	43,96

Anl. 25: Berechnung der Feststoffdichte mit Hilfe von Kennwerten der Originalschlämme

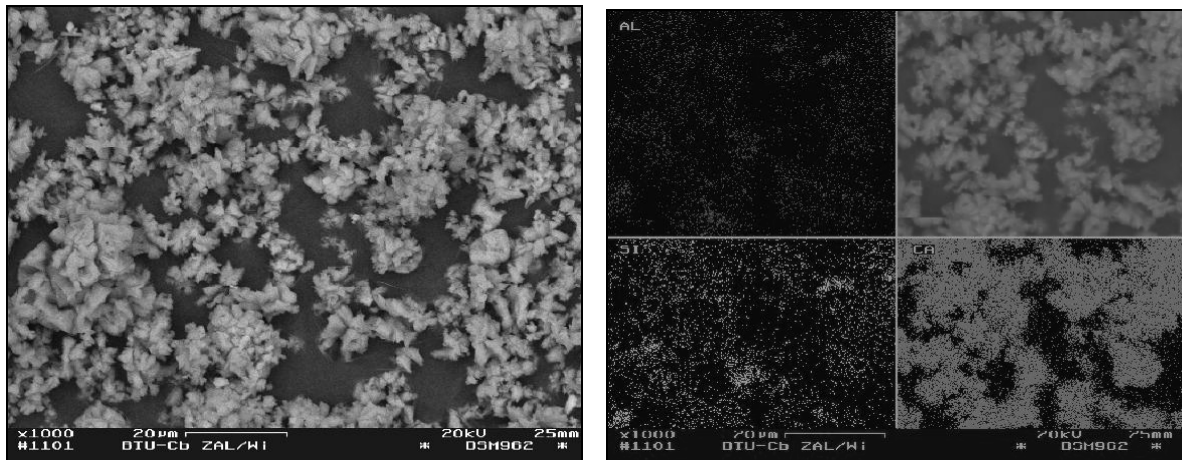
Kennwert	Einheit	Probe					
		A	B	C	D1	D2	
		Pö_FS	Li_FS	Ra_FS	Jä_FS	Jä_AS	
SAL	mg/kg	1530	626	1473	697	590	
TR _{oS}	Ma.-% oS	0,63	0,09	0,35	10,70	9,40	
ρ_W (20 °C)	g/cm ³	0,99937	0,99868	0,99932	0,99873	0,99865	
ρ_S (20 °C)	g/cm ³	1,0027	0,9988	1,0010	1,0764	1,0508	
ρ_F (20 °C)	g/cm ³	3,35	1,74	5,33	3,10	2,13	

Kennwert	Einheit	Probe					
		E1	E2	F1	F2	G1	G2
		SP_FS	SP_AS	Kr_FS	Kr_AS	Tz_FS	Tz_sS
SAL	mg/kg	1081	1164	458	356	4640	3636
TR _{oS}	Ma.-% oS	1,11	4,20	1,20	3,40	20,00	1,55
ρ_W (20 °C)	g/cm ³	0,99903	0,99909	0,99855	0,99848	1,00174	1,00097
ρ_S (20 °C)	g/cm ³	1,0053	1,0268	1,0038	1,0418	1,1688	1,0101
ρ_F (20 °C)	g/cm ³	2,64	2,94	1,82	-4,24	3,69	4,15

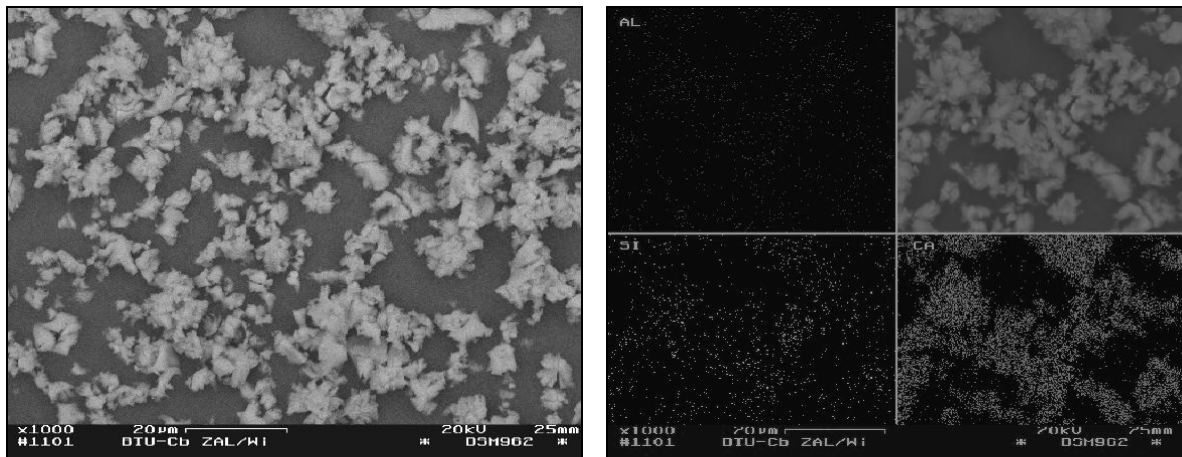
Anl. 26: Abhängigkeit der Feststoffdichte vom Trockenrückstand und der Schlammdichte bei Dünnschlämmen
(Berechnung für $SAL = 2 \text{ g/kg}$ und $t = 20 \text{ °C}$)



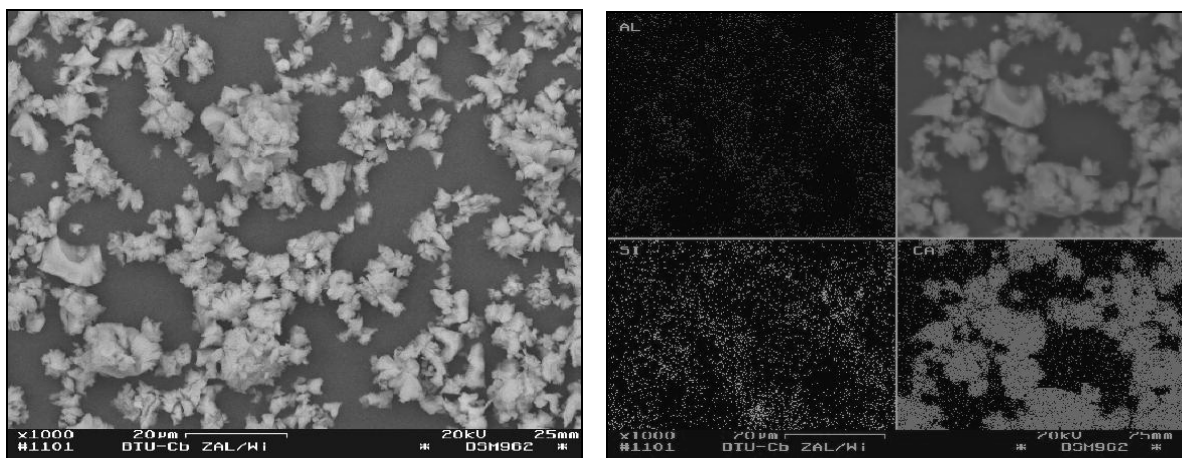
Anl. 27: REM-Aufnahmen im BSE-Modus (links) von Streupräparaten der Flockungsmittel (Proben AK, BK, CK) und entsprechende Bilder des EDX-Mapping (rechts) der Kennwerte Al, Si und Ca



Weißfeinkalk aus der GWRA Pößnitz (Probe AK)

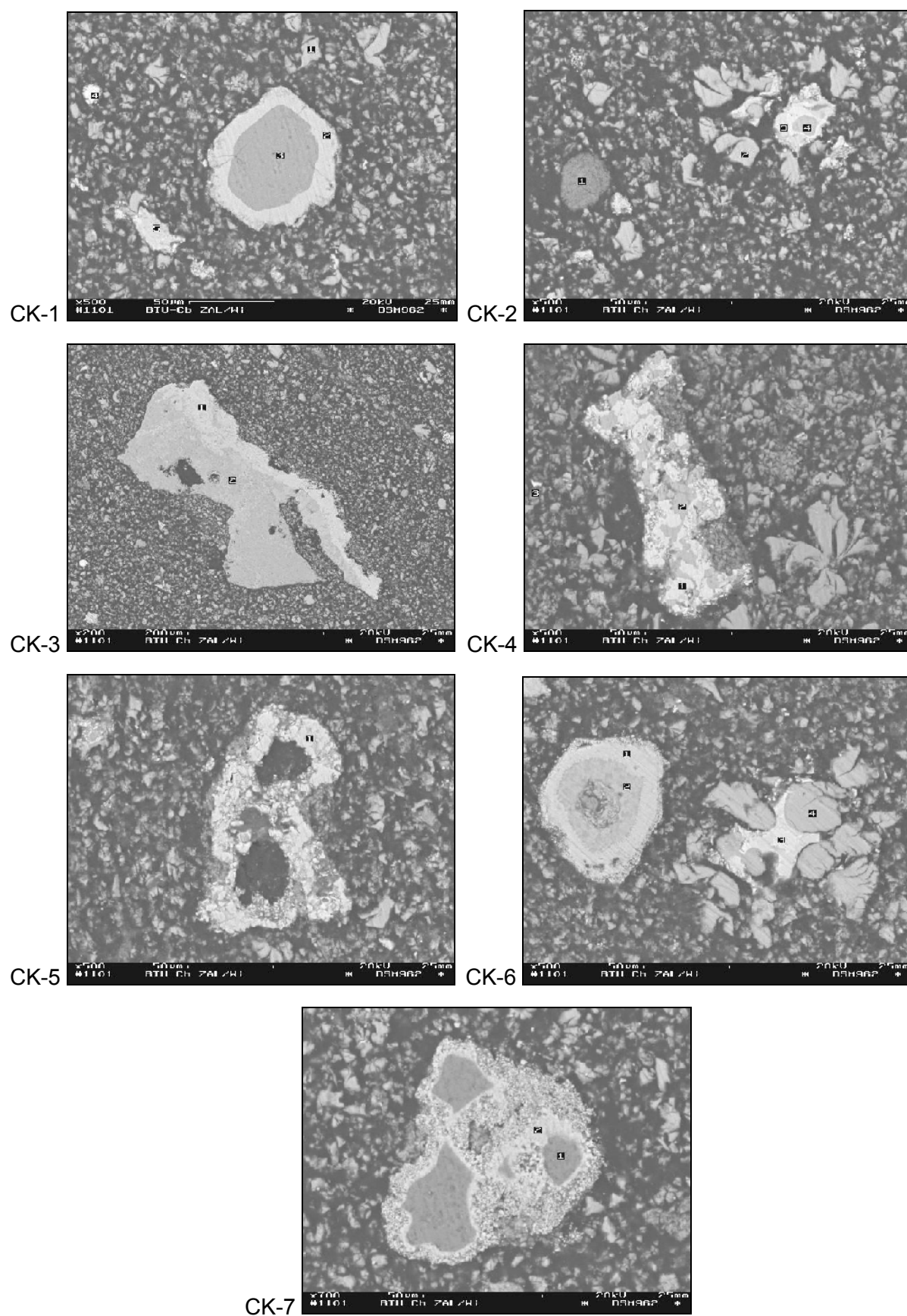


Weißkalkhydrat aus der GWRA Lichterfeld (Probe BK)



Weißkalkhydrat aus der GWRA Rainitz (Probe CK)

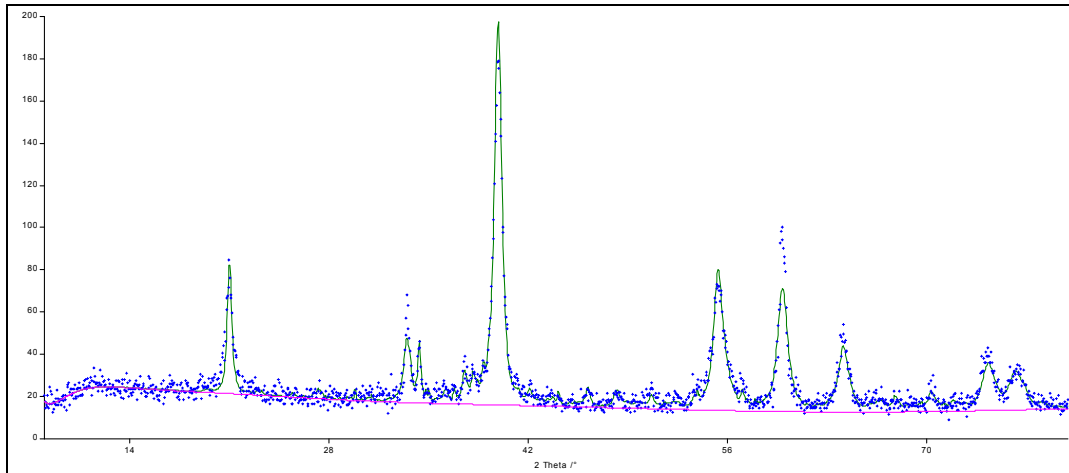
Anl. 28: REM-Aufnahmen von Weißkalkhydrat (Probe CK) im BSE-Modus



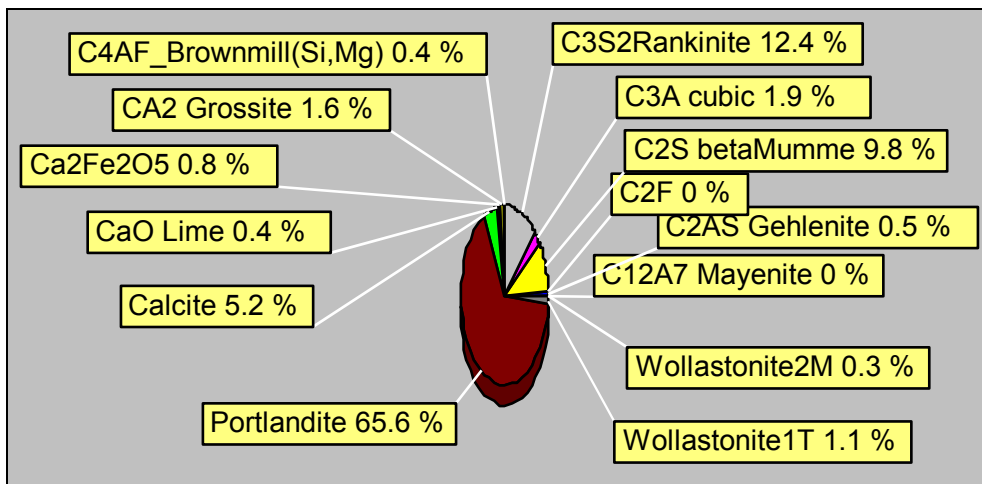
Anl. 29: Ergebnisse der EDX-Messungen am Weißkalkhydrat (Probe CK)

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O (Diff.)
Messung	Ma.-%												
CK-1 spot 1	0,07	0,24	-0,02	0,12	-0,13	-0,31	0,12	0,16	51,35	0,10	-0,06	-0,13	48,49
CK-1 spot 2	0,49	-0,02	4,27	15,93	-0,29	-0,16	0,58	0,39	44,39	0,11	0,04	0,03	34,24
CK-1 spot 3	0,61	-0,10	10,18	32,79	-0,04	-0,20	0,01	14,23	0,28	0,21	0,07	0,05	41,93
CK-1 spot 4	0,39	0,07	0,07	0,20	-0,16	-0,11	0,18	0,21	29,93	0,03	0,09	37,39	31,71
CK-1 spot 5	0,19	0,01	1,32	10,09	-0,22	5,24	0,09	2,95	41,97	-0,01	0,01	0,28	38,08
CK-2 spot 1	0,10	0,17	0,00	0,16	-0,30	-0,32	0,24	0,24	33,50	-0,04	0,01	0,09	66,14
CK-2 spot 2	0,23	0,36	-0,04	0,17	-0,16	-0,28	0,25	0,11	47,07	-0,11	0,05	0,18	52,18
CK-2 spot 3	0,27	-0,08	18,71	1,15	-0,33	-0,24	0,02	0,08	42,89	-0,04	0,16	2,48	34,94
CK-2 spot 4	-0,01	0,50	0,00	0,22	-0,10	-0,36	0,05	0,09	52,87	-0,07	0,01	0,17	46,63
CK-3 spot 1	0,68	0,08	2,08	16,72	-0,39	-0,34	0,03	0,32	42,76	0,45	0,02	0,67	36,94
CK-3 spot 2	0,85	0,58	14,70	21,71	-0,27	-0,27	0,08	23,50	1,53	0,06	0,01	1,64	35,89
CK-4 spot 1	0,30	0,67	6,65	0,47	-0,28	-0,37	0,00	0,14	30,56	0,38	0,05	30,53	30,92
CK-4 spot 2	0,43	-0,02	0,54	17,45	-0,24	-0,25	0,23	0,12	46,40	0,05	-0,02	0,48	34,81
CK-4 spot 3	0,29	0,02	0,62	17,10	-5,05	0,17	0,09	0,34	22,99	0,28	0,16	0,32	62,68
CK-5 spot 1	0,29	-0,02	0,55	18,01	-0,40	-0,20	0,07	0,19	45,66	-0,12	0,13	0,00	35,84
CK-6 spot 1	0,59	0,13	4,14	15,31	-0,31	0,18	-0,01	1,14	43,27	0,12	-0,12	0,19	35,37
CK-6 spot 2	3,11	0,08	4,88	26,47	-0,20	-0,17	0,03	20,35	7,95	0,31	-0,01	0,07	37,13
CK-6 spot 3	0,23	0,53	-0,05	0,19	-0,22	-0,22	0,09	0,05	70,12	-0,08	-0,17	0,08	29,45
CK-6 spot 4	0,14	0,41	-0,05	0,13	-0,13	-0,18	0,04	0,00	51,51	-0,03	0,16	0,19	47,79
CK-7 spot 1	0,37	0,06	-0,08	51,49	-0,25	-0,31	0,06	0,05	0,58	-0,03	0,09	-0,05	48,03
CK-7 spot 2	0,37	0,07	0,01	17,58	-0,35	-0,15	0,13	0,19	44,97	-0,02	-0,01	0,11	37,10
Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O (Diff.)
Messung	Atom-%												
CK-1 spot 1	0,07	0,23	-0,02	0,10	-0,10	-0,23	0,08	0,10	29,65	0,05	-0,02	-0,05	70,15
CK-1 spot 2	0,53	-0,02	3,95	14,15	-0,23	-0,12	0,41	0,25	27,63	0,06	0,02	0,01	53,38
CK-1 spot 3	0,58	-0,09	8,28	25,61	-0,03	-0,14	0,01	7,98	0,15	0,09	0,03	0,02	57,50
CK-1 spot 4	0,50	0,08	0,08	0,21	-0,15	-0,10	0,14	0,15	21,76	0,02	0,05	19,51	57,75
CK-1 spot 5	0,20	0,01	1,20	8,80	-0,17	4,00	0,06	1,85	25,64	-0,01	0,00	0,12	58,29
CK-2 spot 1	0,08	0,14	0,00	0,11	-0,20	-0,20	0,14	0,12	16,78	-0,02	0,00	0,03	82,99
CK-2 spot 2	0,22	0,33	-0,04	0,14	-0,11	-0,19	0,16	0,07	26,31	-0,05	0,02	0,07	73,08
CK-2 spot 3	0,29	-0,08	17,22	1,02	-0,26	-0,19	0,02	0,05	26,57	-0,02	0,07	1,10	54,22
CK-2 spot 4	-0,01	0,49	0,00	0,18	-0,07	-0,26	0,03	0,05	31,02	-0,03	0,01	0,07	68,53
CK-3 spot 1	0,72	0,08	1,88	14,56	-0,31	-0,26	0,02	0,20	26,10	0,23	0,01	0,29	56,48
CK-3 spot 2	0,86	0,56	12,74	18,07	-0,21	-0,19	0,05	14,05	0,89	0,03	0,00	0,68	52,45
CK-4 spot 1	0,37	0,78	6,97	0,47	-0,26	-0,33	0,00	0,10	21,56	0,22	0,02	15,45	54,64
CK-4 spot 2	0,47	-0,02	0,50	15,55	-0,20	-0,19	0,16	0,08	28,97	0,03	-0,01	0,22	54,44
CK-4 spot 3	0,25	0,02	0,46	12,16	-3,26	0,11	0,05	0,17	11,46	0,12	0,06	0,12	78,29
CK-5 spot 1	0,31	-0,02	0,50	15,87	-0,32	-0,16	0,05	0,12	28,20	-0,06	0,06	0,00	55,45
CK-6 spot 1	0,64	0,14	3,79	13,47	-0,25	0,14	-0,01	0,72	26,67	0,06	-0,05	0,08	54,61
CK-6 spot 2	3,15	0,08	4,21	21,93	-0,15	-0,13	0,02	12,11	4,61	0,15	0,00	0,03	53,99
CK-6 spot 3	0,28	0,60	-0,05	0,18	-0,20	-0,19	0,07	0,04	48,42	-0,05	-0,09	0,04	50,94
CK-6 spot 4	0,15	0,39	-0,04	0,11	-0,10	-0,13	0,03	0,00	29,92	-0,02	0,07	0,08	69,54
CK-7 spot 1	0,34	0,05	-0,06	37,80	-0,17	-0,20	0,03	0,02	0,30	-0,01	0,03	-0,02	61,89
CK-7 spot 2	0,39	0,07	0,01	15,35	-0,28	-0,12	0,09	0,12	27,50	-0,01	0,00	0,05	56,83

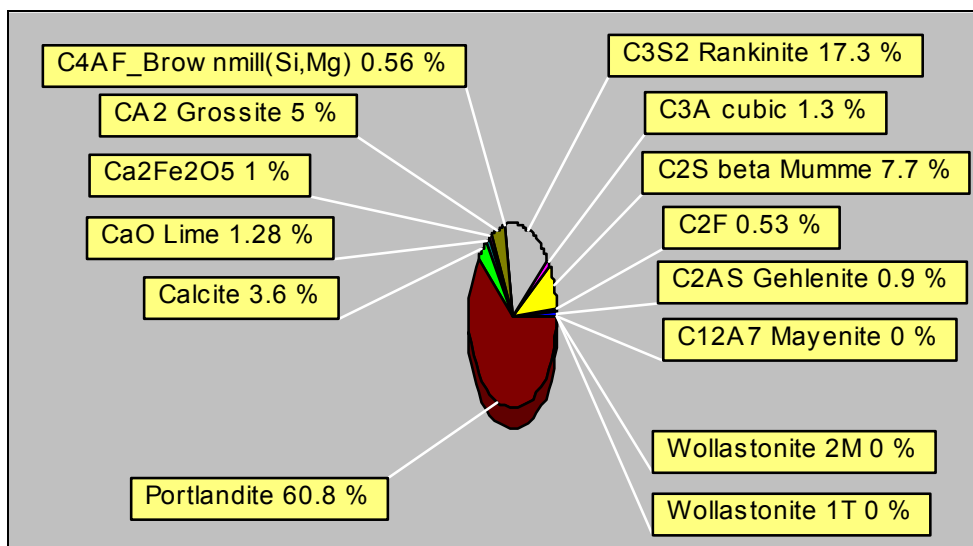
Anl. 30: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an Konditionierungsmitteln
 Röntgendiagramm der Probe CK mit gemessenen Werten (blaue Punkte),
 Untergrundlinie (pink) und berechneter Kurve (grün):



Auswertung des Röntgendiagramms der Probe CK:



Auswertung des Röntgendiagramms der Probe AK:

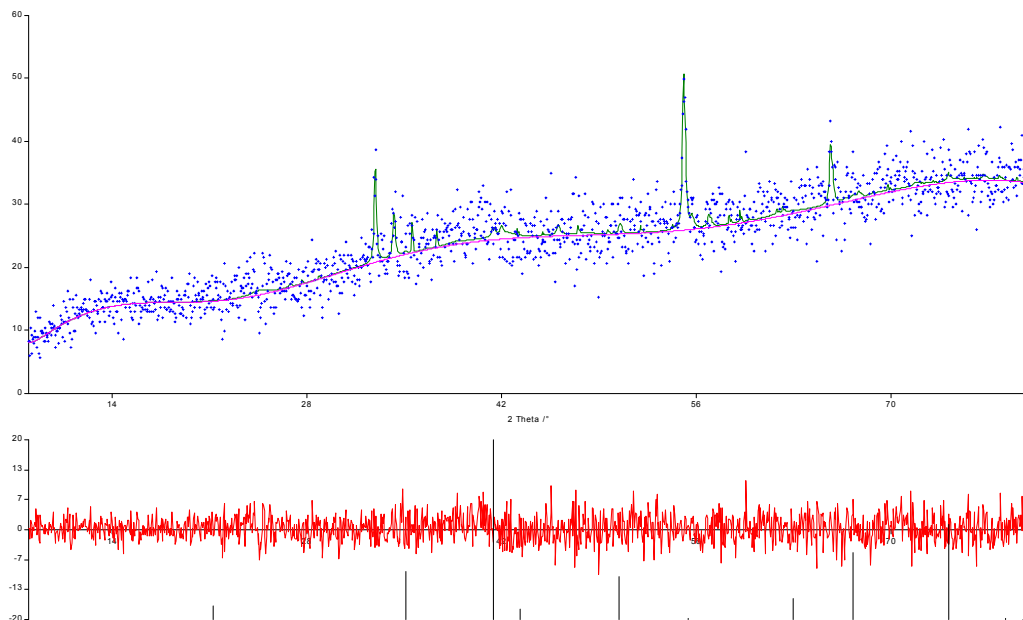


Anl. 31: Anteil der Zementkomponenten und sonstigen Ca-Si-Mineralneubildungen in den Flockungsmitteln

Probe	Phase	theoretischer Masseanteil in der Phase [1]				Masseanteil im Flockungsmittel (aus RFA und XRD) [Ma.-%]				Masseanteil der Phasen im Flockungsmittel [Ma.-%]
		Ca	Si	Al	Fe	Ca	Si	Al	Fe	
AK Weißfeinkalk	Rankinit	0,4169	0,1948	0	0	1,90	0,89	0	0	4,57
	Belit	0,4654	0,1630	0	0	1,20	0,42	0	0	2,58
	Grossit	0,1541	0	0,4151	0	0,16	0	0,43	0	1,04
	Calciumferrit	0,2949	0	0	0,4109	0,27	0	0	0,37	0,90
	Summe					3,53	1,31	0,43	0,37	9,09
CK Weißkalkhydrat	Rankinit	0,4169	0,1948	0	0	1,09	0,51	0	0	2,62
	Belit	0,4654	0,1630	0	0	1,23	0,43	0	0	2,64
	Tricalciumaluminat	0,4450	0	0,1997	0	0,67	0	0,34	0	1,54
	Calciumferrit	0,2949	0	0	0,4109	0,24	0	0	0,30	0,79
	Summe					3,23	0,94	0,34	0,30	7,59

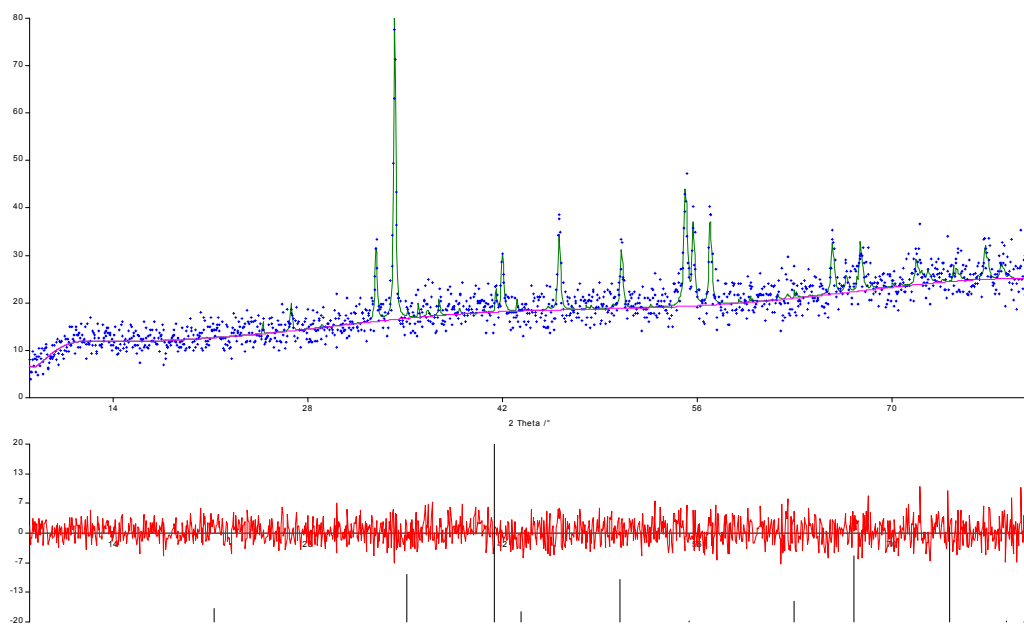
Anl. 32: Ergebnisse röntgendiffraktometrischer Messungen (XRD) an Eisenhydroxidschlamm

Auswertung mit dem rietveldbasierenden Analyseprogramm AUTOQUAN;
jeweils Röntgendiagramm (oben) und Differenzkurve (unten, rot);
grün: berechnete Linie; pink: Untergrundlinie; blau: Messungen
Probe A:

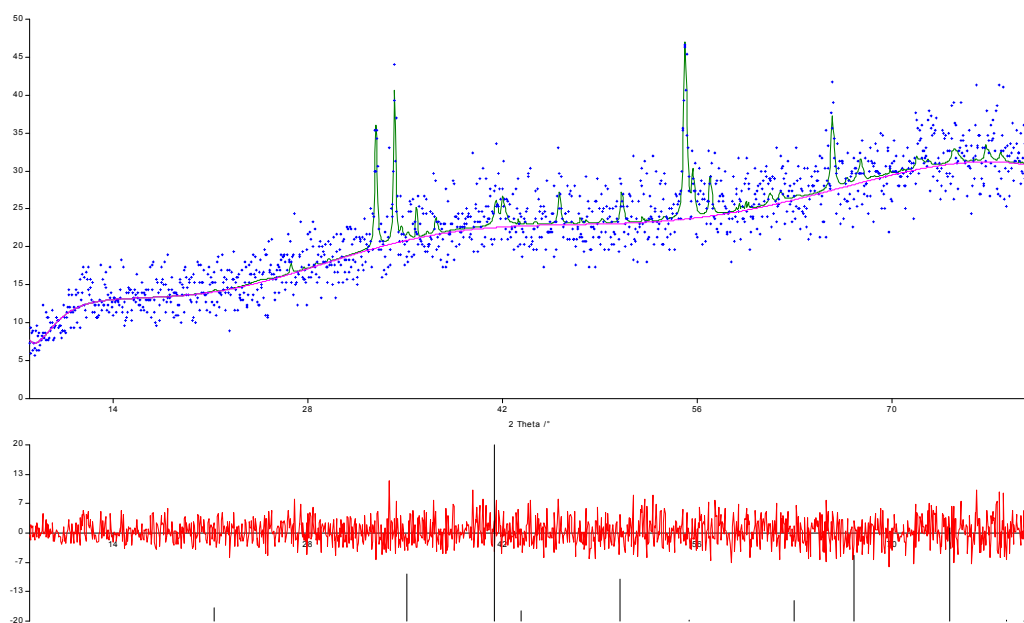


Fortsetzung Anl. 32:

Probe B:



Probe C:

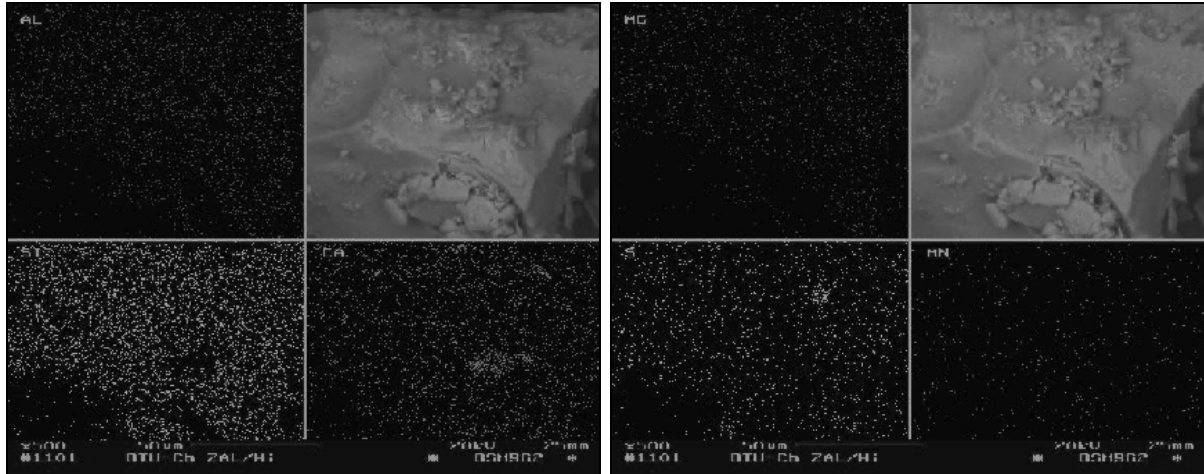


Anl. 33: REM-Aufnahmen und EDX-Mapping von Streupräparaten getrockneter Filterkuchen der Schlämme aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz

EDX-Mapping der Probe A:

Übersicht und Elemente Aluminium, Silicium, Calcium

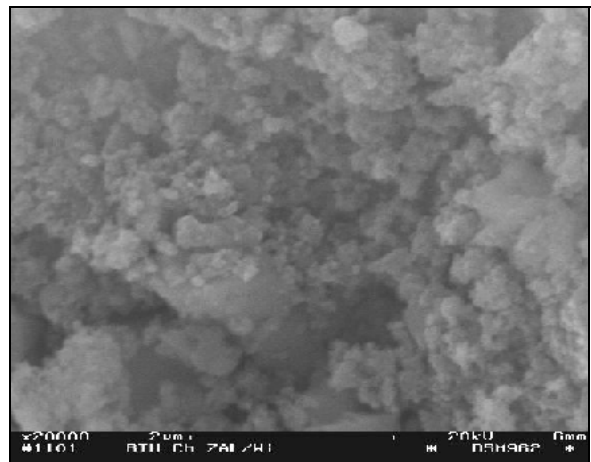
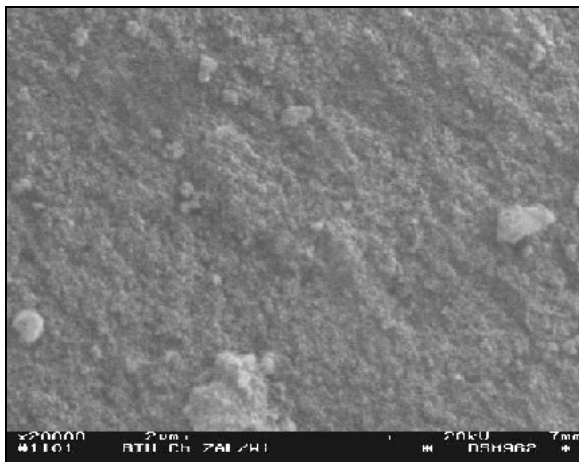
Übersicht und Elemente Magnesium, Schwefel, Mangan



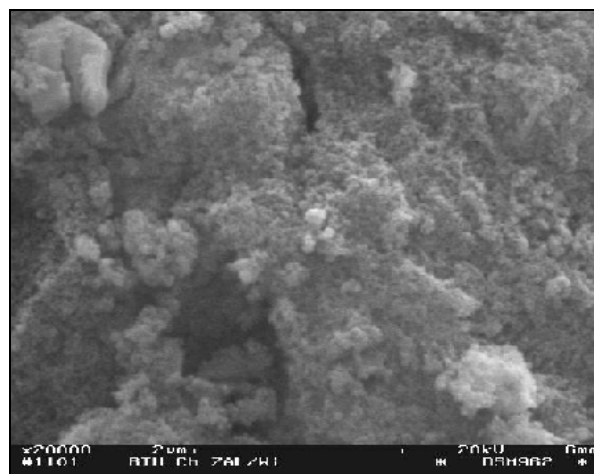
REM-Aufnahmen im SE-Modus

Probe A

Probe B



Probe C



Anl. 34: Ergebnisse der EDX-Messungen an Schlammproben der GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz

Element		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O (Diff.)
Messung	Präparat	Ma.-%												
A-4 spot 1	Streu	0,03	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	4,95	0,00	0,00	0,15	94,73
A-4 spot 2	Streu	0,36	0,19	0,12	0,31	0,00	2,76	0,04	0,08	3,08	0,01	0,02	1,32	91,71
A-4 spot 3	Streu	0,18	0,06	0,15	0,42	0,00	0,02	0,01	0,03	0,18	0,00	0,04	1,83	97,08
A-5 spot 1	Anschliff	0,91	0,84	0,60	2,39	0,22	13,15	0,18	0,60	15,47	0,13	0,38	11,03	54,10
A-9 spot 1	Anschliff	0,23	0,36	0,39	0,56	0,06	0,62	0,36	0,00	0,66	0,00	0,53	17,23	79,00
A-14 spot 1	Anschliff	0,43	0,35	0,14	0,20	0,00	0,19	0,29	0,07	44,08	0,00	0,08	0,94	53,23
A-14 spot 2	Anschliff	0,26	0,33	0,01	0,22	0,10	0,00	0,12	0,19	42,12	0,00	0,00	1,14	55,51
B-4 spot 1	Anschliff	0,15	0,92	9,53	0,77	0,00	0,05	0,05	0,04	30,73	0,25	0,07	23,92	33,52
B-7 spot 1	Anschliff	0,66	0,30	0,52	2,78	0,56	0,58	0,39	0,00	3,72	0,08	0,21	35,51	54,69
B-7 spot 2	Anschliff	0,30	0,42	0,59	2,64	0,45	0,74	0,34	0,09	3,35	0,02	0,24	33,42	57,40
B-8 spot 1	Anschliff	0,28	0,00	0,03	18,43	0,03	0,05	0,11	0,11	45,95	0,00	0,12	0,84	34,05
B-8 spot 2	Anschliff	0,19	0,21	0,10	1,08	0,06	0,09	0,12	0,17	35,20	0,00	0,17	1,17	61,44
B-10 spot 1	Anschliff	0,90	0,48	9,02	10,68	0,07	0,02	0,07	3,23	0,06	0,10	0,00	0,98	74,39
B-12 spot 1	Anschliff	0,15	0,71	0,54	1,00	0,00	0,04	0,24	0,00	0,33	0,08	0,02	4,66	92,23
B-13 spot 1	Anschliff	0,26	0,10	0,56	0,77	0,00	0,01	0,13	0,08	29,15	0,00	0,02	37,92	31,00
C-4 spot 1	Anschliff	0,44	0,61	0,16	11,39	0,07	0,08	0,03	0,20	41,92	0,06	0,09	0,63	44,32
C-4 spot 2	Anschliff	0,08	1,21	0,72	16,24	0,21	0,37	0,19	0,14	15,03	0,17	0,00	0,89	64,75
C-4 spot 3	Anschliff	0,04	0,22	0,11	1,06	0,09	0,77	0,04	0,09	28,80	0,00	0,21	0,46	68,11
C-4 spot 4	Anschliff	0,22	5,82	0,66	13,53	0,15	1,79	0,41	0,00	10,68	0,02	0,11	0,79	65,82
C-6 spot 1	Anschliff	0,32	0,10	0,83	2,30	0,00	8,78	0,08	0,02	0,34	0,00	0,00	1,78	85,45
C-7 spot 1	Anschliff	0,51	0,24	0,02	1,14	0,06	1,37	0,12	0,00	1,88	0,00	0,10	36,25	58,31
C-8 spot 1	Anschliff	0,28	0,40	1,91	4,21	0,06	0,39	0,69	0,00	2,39	0,02	0,08	23,21	66,36
C-9 spot 1	Anschliff	0,35	0,08	1,08	1,10	0,00	0,10	0,88	0,02	1,26	0,04	0,16	6,31	88,62
C-11 spot 1	Anschliff	0,00	0,00	0,12	1,14	10,32	1,23	0,08	0,08	41,47	0,00	0,00	0,68	44,88

Element		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O (Diff.)
Messung	Präparat	Atom-%												
A-4 spot 1	Streu	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	2,04	0,00	0,00	0,05	97,82
A-4 spot 2	Streu	0,26	0,13	0,07	0,19	0,00	1,44	0,02	0,03	1,29	0,00	0,01	0,40	96,16
A-4 spot 3	Streu	0,13	0,04	0,09	0,24	0,00	0,01	0,00	0,01	0,07	0,00	0,01	0,53	98,87
A-5 spot 1	Anschliff	0,87	0,76	0,48	1,85	0,16	8,93	0,11	0,33	8,40	0,06	0,15	4,30	73,60
A-9 spot 1	Anschliff	0,18	0,28	0,27	0,37	0,04	0,36	0,19	0,00	0,31	0,00	0,18	5,75	92,07
A-14 spot 1	Anschliff	0,41	0,32	0,11	0,16	0,00	0,13	0,18	0,04	24,37	0,00	0,03	0,37	73,88
A-14 spot 2	Anschliff	0,25	0,30	0,01	0,17	0,07	0,00	0,07	0,11	22,88	0,00	0,00	0,44	75,70
B-4 spot 1	Anschliff	0,17	1,02	9,47	0,73	0,00	0,04	0,04	0,03	20,56	0,14	0,03	11,48	56,29
B-7 spot 1	Anschliff	0,66	0,29	0,44	2,27	0,41	0,42	0,25	0,00	2,13	0,04	0,09	14,58	78,42
B-7 spot 2	Anschliff	0,30	0,39	0,49	2,10	0,32	0,51	0,22	0,05	1,87	0,01	0,10	13,39	80,25
B-8 spot 1	Anschliff	0,31	0,00	0,03	16,52	0,02	0,04	0,08	0,07	28,86	0,00	0,05	0,38	53,64
B-8 spot 2	Anschliff	0,17	0,18	0,08	0,80	0,04	0,06	0,07	0,09	18,24	0,00	0,06	0,44	79,77
B-10 spot 1	Anschliff	0,71	0,36	6,04	6,87	0,04	0,01	0,04	1,49	0,03	0,04	0,00	0,32	84,05
B-12 spot 1	Anschliff	0,11	0,49	0,33	0,60	0,00	0,02	0,12	0,00	0,14	0,03	0,01	1,40	96,75
B-13 spot 1	Anschliff	0,33	0,12	0,60	0,80	0,00	0,01	0,11	0,06	21,30	0,00	0,01	19,88	56,78

Fortsetzung Anl. 34:

Element		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O (Diff.)
Messung	Präparat	Atom-%												
C-4 spot 1	Anschliff	0,45	0,58	0,13	9,44	0,05	0,06	0,02	0,12	24,34	0,03	0,04	0,26	64,48
C-4 spot 2	Anschliff	0,06	0,97	0,52	11,28	0,13	0,23	0,11	0,07	7,31	0,07	0,00	0,31	78,94
C-4 spot 3	Anschliff	0,03	0,18	0,08	0,74	0,06	0,47	0,02	0,04	14,17	0,00	0,07	0,16	83,98
C-4 spot 4	Anschliff	0,18	4,58	0,47	9,22	0,09	1,07	0,22	0,00	5,10	0,01	0,04	0,27	78,75
C-6 spot 1	Anschliff	0,24	0,07	0,53	1,41	0,00	4,73	0,04	0,01	0,15	0,00	0,00	0,55	92,27
C-7 spot 1	Anschliff	0,50	0,22	0,02	0,91	0,04	0,96	0,08	0,00	1,05	0,00	0,04	14,53	81,65
C-8 spot 1	Anschliff	0,25	0,33	1,40	3,06	0,04	0,25	0,40	0,00	1,22	0,01	0,03	8,47	84,54
C-9 spot 1	Anschliff	0,26	0,06	0,69	0,67	0,00	0,05	0,42	0,01	0,54	0,01	0,05	1,94	95,30
C-11 spot 1	Anschliff	0,00	0,00	0,10	0,95	7,77	0,89	0,05	0,05	24,13	0,00	0,00	0,29	65,77

Anl. 35: Ergebnisse des EDX-Scanning der Filterkuchentrockenrückstände der Schlammproben aus den GWRA Pößnitz, Lichterfeld und Rainitz (Angaben in Atom-%)

Probe	Messung	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zwischen-summe	Differ. (O)
A	A_1	0,41	0,50	1,15	3,38	0,00	0,36	0,17	0,02	1,47	0,03	0,15	9,79	17,43	82,57
A	A_2	0,35	0,47	1,14	3,31	0,05	0,26	0,17	0,01	1,29	0,02	0,09	9,59	16,75	83,25
A	A_3	0,44	0,66	1,07	3,15	0,04	0,79	0,21	0,00	1,77	0,01	0,03	9,18	17,35	82,65
A	A_4	0,15	0,36	1,15	3,09	-0,02	0,33	0,15	0,01	1,34	0,00	0,07	8,98	15,61	84,39
A	A_5	0,30	0,50	1,30	3,08	0,01	0,34	0,15	0,00	1,36	-0,02	0,10	8,88	16,00	84,00
A	A_6	0,28	0,44	1,16	3,14	0,00	0,25	0,17	-0,02	1,27	-0,01	0,08	8,94	15,70	84,30
A	A_7	0,27	0,39	1,11	3,05	0,06	0,29	0,21	0,05	1,59	0,01	0,10	8,73	15,86	84,14
A	A_8	0,26	0,43	1,16	3,07	0,02	0,50	0,14	-0,01	1,38	0,00	0,08	8,94	15,97	84,03
A	A_9	0,18	0,36	1,03	3,11	-0,02	0,29	0,19	-0,03	1,26	0,01	0,08	9,26	15,72	84,28
A	A_10	0,33	0,43	1,19	3,14	0,03	0,27	0,16	0,00	1,40	0,03	0,13	9,16	16,27	83,73
A	A_11	0,31	0,35	1,02	3,09	0,02	0,26	0,13	-0,01	1,29	-0,01	0,07	9,36	15,88	84,12
A	A_12	0,43	0,54	1,37	2,84	-0,01	0,73	0,18	0,01	1,66	0,04	0,08	8,30	16,17	83,83
A	A_13	0,38	0,66	1,17	2,77	0,02	0,70	0,17	0,05	1,51	-0,02	0,10	8,63	16,14	83,86
A	A_14	0,32	0,48	1,06	3,12	-0,05	0,28	0,15	0,03	1,25	-0,03	0,08	8,98	15,67	84,33
A	A_15	0,23	0,37	1,09	2,97	0,01	0,29	0,14	-0,03	1,17	0,01	0,09	9,02	15,36	84,64
A	A_16	0,30	0,37	1,11	3,13	0,02	0,28	0,14	0,03	1,27	0,01	0,12	9,08	15,86	84,14
A	A_17	0,39	0,35	1,13	2,89	0,01	0,36	0,19	0,00	1,38	0,00	0,10	8,96	15,76	84,24
A	A_18	0,05	0,36	1,13	2,92	0,01	0,40	0,18	0,09	1,30	0,00	0,03	8,60	15,07	84,93
A	A_19	0,32	0,46	1,16	2,87	-0,01	0,29	0,22	0,00	1,18	-0,05	0,09	8,78	15,31	84,69
A	A_20	0,37	0,53	1,08	2,92	0,01	0,49	0,19	0,01	1,36	0,01	0,06	9,07	16,10	83,90
A	A_21	0,13	0,32	0,98	2,92	-0,05	0,29	0,17	0,02	1,25	0,01	0,07	8,64	14,75	85,25
A	A_22	0,31	0,44	0,98	2,70	-0,02	0,45	0,27	-0,03	1,25	-0,03	0,07	8,27	14,66	85,34
A	A_23	0,35	0,42	1,14	2,90	0,01	0,32	0,23	-0,01	1,24	-0,03	0,08	8,59	15,24	84,76
A	A_24	0,30	0,30	1,00	2,93	-0,02	0,24	0,26	0,03	1,25	-0,01	0,12	8,97	15,37	84,63
A	A_25	0,36	0,43	1,06	2,77	0,02	0,38	0,19	0,01	1,42	-0,05	0,08	8,39	15,06	84,94
B	B_1	0,37	0,23	0,47	2,36	0,11	0,13	0,26	0,04	3,00	-0,01	0,07	6,06	13,09	86,91
B	B_2	0,39	0,19	0,58	2,27	0,11	0,12	0,31	0,00	3,96	0,03	0,02	5,65	13,63	86,37
B	B_3	0,14	0,21	0,45	2,31	0,07	0,07	0,33	0,03	2,14	0,00	0,04	6,17	11,96	88,04
B	B_4	0,35	0,18	0,52	2,28	0,03	0,08	0,27	0,04	2,92	0,03	0,05	5,99	12,74	87,26
B	B_5	0,25	0,24	0,44	2,53	0,11	0,04	0,32	0,02	2,14	-0,01	0,06	6,48	12,62	87,38
B	B_6	0,20	0,24	0,55	2,53	0,05	0,09	0,28	0,01	3,10	-0,03	0,07	6,13	13,22	86,78
B	B_7	0,41	0,17	0,33	1,61	0,10	0,18	0,28	0,02	5,21	0,00	0,02	4,41	12,74	87,26
B	B_8	0,37	0,19	0,52	2,42	0,08	0,09	0,27	0,01	2,56	0,00	0,02	6,36	12,89	87,11

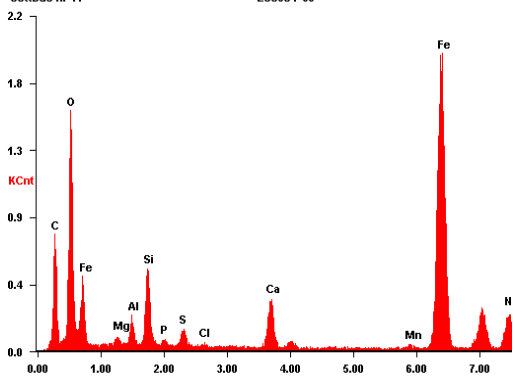
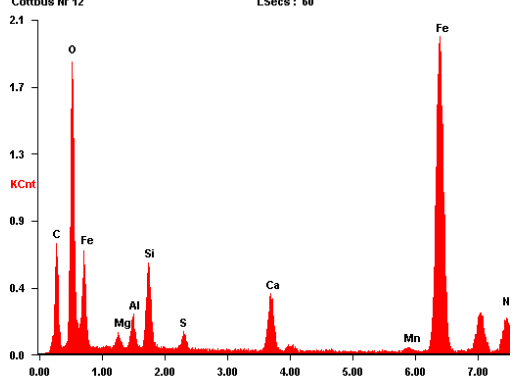
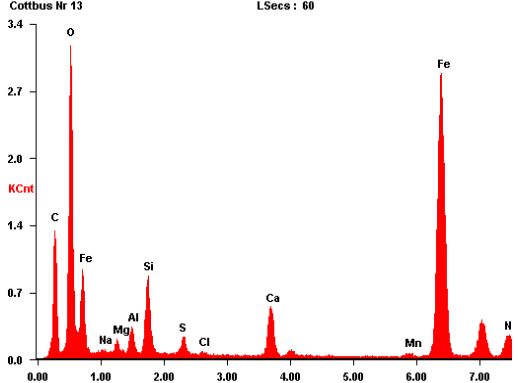
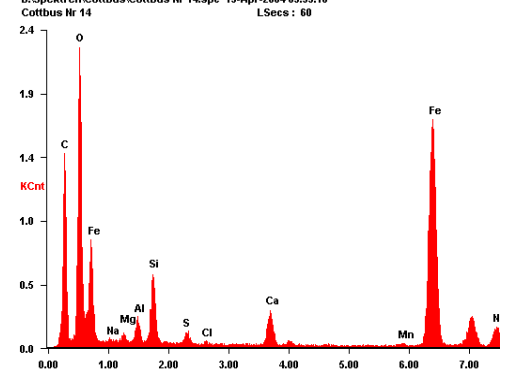
Fortsetzung Anl. 35:

Probe	Messung	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zwischen- summe	Differ. (O)
B	B_9	0,30	0,25	0,49	2,47	0,12	0,14	0,31	0,02	2,16	0,03	0,28	6,37	12,94	87,06
B	B_10	0,45	0,19	0,58	2,71	0,13	0,10	0,25	0,04	1,89	0,02	0,09	7,03	13,48	86,52
B	B_11	0,19	0,16	0,61	2,58	0,04	0,02	0,25	0,05	2,31	-0,01	0,06	6,72	12,98	87,02
B	B_12	0,42	0,02	0,42	2,66	0,09	0,20	0,34	0,03	2,14	0,00	0,05	6,98	13,35	86,65
B	B_13	0,20	0,16	0,58	2,41	0,13	0,11	0,25	0,03	3,14	0,01	0,13	6,56	13,71	86,29
B	B_14	0,32	0,19	0,70	2,72	0,05	0,14	0,38	0,05	1,32	0,00	0,04	6,94	12,85	87,15
B	B_15	0,26	0,12	0,64	2,73	0,11	0,11	0,34	0,07	1,60	0,05	0,03	7,01	13,07	86,93
B	B_16	0,21	0,19	0,57	2,64	0,09	0,15	0,31	0,05	2,39	-0,03	0,07	6,72	13,36	86,64
B	B_17	0,23	0,14	0,57	2,51	0,09	0,17	0,31	0,06	3,58	0,01	0,08	6,35	14,10	85,90
B	B_18	0,33	0,11	0,48	2,18	0,09	0,13	0,35	0,02	4,47	0,01	0,07	5,86	14,10	85,90
B	B_19	0,11	0,19	0,62	2,59	0,09	0,08	0,29	0,06	2,52	0,01	0,08	7,11	13,75	86,25
B	B_20	0,21	0,24	0,48	2,38	0,12	0,07	0,29	0,06	3,20	0,01	0,07	6,31	13,44	86,56
B	B_21	0,27	0,29	0,62	2,39	0,07	0,10	0,30	0,03	3,75	0,00	0,11	6,26	14,19	85,81
B	B_22	0,33	0,14	0,53	2,17	0,10	0,09	0,31	-0,03	3,98	-0,01	0,07	5,71	13,39	86,61
B	B_23	0,31	0,17	0,57	2,65	0,16	0,20	0,35	0,04	1,41	0,02	0,07	7,27	13,22	86,78
B	B_24	0,41	0,13	0,54	2,45	0,06	0,07	0,27	0,03	2,70	0,01	0,07	6,31	13,05	86,95
B	B_25	0,40	0,21	0,51	2,52	0,06	0,11	0,33	0,01	2,33	-0,02	0,09	6,76	13,31	86,69
C	C_1	0,31	0,17	1,40	2,89	0,04	0,22	0,24	0,01	1,13	0,00	0,08	8,31	14,80	85,20
C	C_2	0,52	0,42	1,26	2,92	0,00	0,51	0,24	0,05	1,67	0,00	0,04	8,01	15,64	84,36
C	C_3	0,36	0,21	1,27	3,05	0,09	0,20	0,25	0,04	1,16	0,02	0,06	8,80	15,51	84,49
C	C_4	0,22	0,28	1,47	2,98	0,00	0,14	0,27	0,05	1,11	0,04	0,08	8,31	14,95	85,05
C	C_5	0,36	0,16	1,27	2,83	0,03	0,16	0,26	0,01	1,06	0,00	0,08	8,05	14,27	85,73
C	C_6	0,48	0,34	1,32	2,95	0,04	0,18	0,26	0,00	1,23	0,00	0,09	7,74	14,63	85,37
C	C_7	0,29	0,29	1,28	3,08	0,00	0,14	0,27	0,02	1,08	0,00	0,08	8,63	15,16	84,84
C	C_8	0,41	0,25	1,40	2,86	0,04	0,21	0,23	0,00	1,38	0,01	0,06	8,07	14,92	85,08
C	C_9	0,36	0,23	1,28	2,84	0,03	0,12	0,23	0,00	1,11	0,00	0,11	8,00	14,31	85,69
C	C_10	0,35	0,24	1,38	3,00	0,00	0,12	0,18	0,01	1,07	0,00	0,12	8,46	14,93	85,07
C	C_11	0,43	0,31	1,40	2,95	0,05	0,35	0,24	0,00	1,20	0,01	0,09	7,95	14,98	85,02
C	C_12	0,38	0,33	1,27	2,70	0,00	0,24	0,21	0,00	1,29	0,00	0,09	7,97	14,48	85,52
C	C_13	0,26	0,51	1,18	2,39	0,03	0,48	0,30	0,00	1,64	0,00	0,09	6,81	13,69	86,31
C	C_14	0,32	0,26	1,17	2,77	0,02	0,33	0,26	0,01	1,16	0,00	0,02	7,69	14,01	85,99
C	C_15	0,47	0,29	1,25	2,75	0,03	0,18	0,19	0,01	1,22	0,00	0,13	7,87	14,39	85,61
C	C_16	0,52	0,28	1,22	2,75	0,00	0,21	0,22	0,00	1,09	0,00	0,09	7,65	14,03	85,97
C	C_17	0,23	0,19	1,27	2,67	0,01	0,25	0,24	0,03	1,12	0,00	0,11	7,83	13,95	86,05
C	C_18	0,22	0,33	1,02	2,50	0,05	0,54	0,25	0,06	1,38	0,00	0,11	6,97	13,43	86,57
C	C_19	0,23	0,16	1,10	2,51	0,00	0,22	0,19	0,02	1,35	0,00	0,07	7,07	12,92	87,08
C	C_20	0,39	0,26	1,17	2,47	0,00	0,16	0,21	0,00	1,22	0,00	0,10	6,89	12,87	87,13
C	C_21	0,29	0,23	1,07	2,44	0,05	0,21	0,23	0,03	1,08	0,00	0,09	7,09	12,81	87,19
C	C_22	0,31	0,22	1,08	2,65	0,03	0,17	0,20	0,00	1,19	0,01	0,09	7,29	13,24	86,76
C	C_23	0,29	0,18	1,00	2,49	0,00	0,14	0,21	0,03	1,04	0,00	0,03	6,86	12,27	87,73
C	C_24	0,25	0,25	1,11	2,51	0,05	0,19	0,22	0,05	0,90	0,03	0,00	7,14	12,70	87,30
C	C_25	0,31	0,33	1,10	2,37	0,00	0,28	0,18	0,03	1,02	0,00	0,12	6,73	12,47	87,53

Anl. 36: Ergebnisse der TEM/EDX-Messungen am Trockenrückstand des Filterkuchens der Probe A

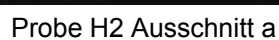
EDX-Spektren	Spot	Element	Ma.-%	Atom-%
<p>D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 1.spc 13-Apr-2004 09:46:08 Cottbus Nr 1 LSecs : 60</p>	1	O	24,0	47,4
		Mg	1,7	2,2
		Al	3,3	3,9
		Si	8,2	9,2
		S	1,0	1,0
		Cl	0,3	0,3
		Ca	5,1	4,0
		Mn	0,8	0,4
		Fe	55,6	31,5
<p>D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 2.spc 13-Apr-2004 09:47:30 Cottbus Nr 2 LSecs : 60</p>	2	O	20,5	42,1
		Na	1,3	1,9
		Mg	1,8	2,4
		Al	3,5	4,2
		Si	8,3	9,6
		S	1,1	1,1
		Cl	0,2	0,2
		Ca	5,2	4,3
		Mn	0,5	0,3
<p>D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 3.spc 13-Apr-2004 09:48:52 Cottbus Nr 3 LSecs : 60</p>	3	O	21,1	41,2
		Na	1,4	1,9
		Mg	1,6	2,0
		Al	2,2	2,5
		Si	4,0	4,5
		S	1,7	1,7
		Cl	0,3	0,2
		K	0,1	0,1
		Ca	36,2	28,2
<p>D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 4.spc 13-Apr-2004 09:50:12 Cottbus Nr 4 LSecs : 60</p>	4	O	20,1	41,4
		Na	1,5	2,2
		Mg	2,1	2,9
		Al	3,5	4,3
		Si	6,5	7,6
		S	2,5	2,6
		Cl	0,4	0,4
		Ca	5,1	4,2
		Mn	0,6	0,4
		Fe	57,6	34,0

Fortsetzung Anl. 36:

EDX-Spektren	Spot	Element	Ma.-%	Atom-%
D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 11.spc 13-Apr-2004 09:51:28 Cottbus Nr 11 LSecs : 60 	5	O	15,6	34,6
		Mg	1,7	2,6
		Al	3,0	4,0
		Si	7,7	9,8
		P	0,9	1,0
		S	2,0	2,2
		Cl	0,3	0,3
		Ca	6,4	5,7
		Mn	0,6	0,4
		Fe	61,6	39,3
D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 12.spc 13-Apr-2004 09:52:34 Cottbus Nr 12 LSecs : 60 	6	O	18,0	38,6
		Mg	2,1	3,0
		Al	3,4	4,3
		Si	7,6	9,3
		S	1,6	1,7
		Ca	6,6	5,7
		Mn	0,6	0,4
		Fe	60,2	37,0
D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 13.spc 13-Apr-2004 09:53:36 Cottbus Nr 13 LSecs : 60 	7	O	20,6	42,3
		Na	1,2	1,6
		Mg	2,0	2,7
		Al	2,9	3,6
		Si	7,3	8,6
		S	2,0	2,0
		Cl	0,4	0,3
		Ca	6,3	5,2
		Mn	0,7	0,4
		Fe	56,6	33,3
D:\Spektren\Cottbus\Cottbus Nr 14.spc 13-Apr-2004 09:55:16 Cottbus Nr 14 LSecs : 60 	8	O	23,4	46,2
		Na	1,5	2,1
		Mg	1,7	2,2
		Al	3,1	3,6
		Si	7,8	8,8
		S	1,6	1,5
		Cl	0,3	0,3
		Ca	5,2	4,1
		Fe	54,8	30,9

Anl. 37: Anpassung der salinitätsbedingten Modell-Festphasen an die gemessenen Filtrattrockenrückstände der Schlammwässer
(Angaben in mg/l)

Festphase	Probe A			Probe B			Probe C		
NaCl	63	63	63	68	68	68	50	50	50
KCl	25	25	25	1	1	1	3	3	3
K ₂ SO ₄	9	9	9	17	17	17	12	12	12
MgSO ₄ · 6 H ₂ O	499	499	0	144	144	0	400	400	0
SrSO ₄	5	5	5	1	1	1	3	3	3
(NH ₄) ₂ SO ₄	8	8	8	6	6	6	7	7	7
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	1402	0	0	474	0	0	1232	0	0
CaCO ₃	24	24	24	34	34	34	118	118	118
CH ₂ O	14	14	14	6	6	6	9	9	9
H ₄ SiO ₄	3	3	3	18	18	18	9	9	9
CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O	0	1182	1182	0	399	399	0	1038	1038
MgSO ₄ · H ₂ O	0	0	302	0	0	87	0	0	242
Summe	2052	1832	1645	769	694	637	1843	1649	1491
Filtrattrockenrückstand	1620	1620	1620	670	670	670	1608	1608	1608
Differenz	+ 432	+ 212	+ 25	+ 99	+ 24	- 33	+ 235	+ 41	- 117

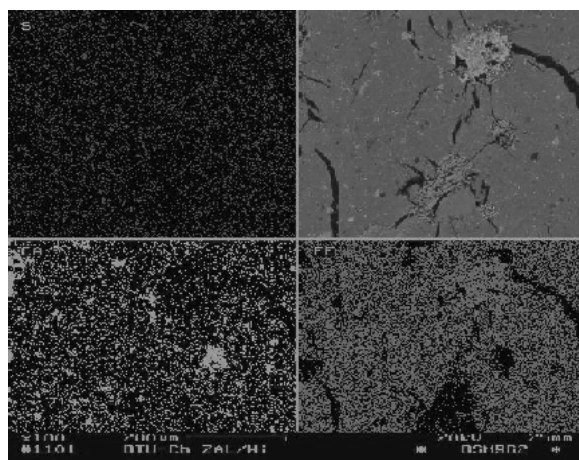


Fortsetzung Anl. 38:

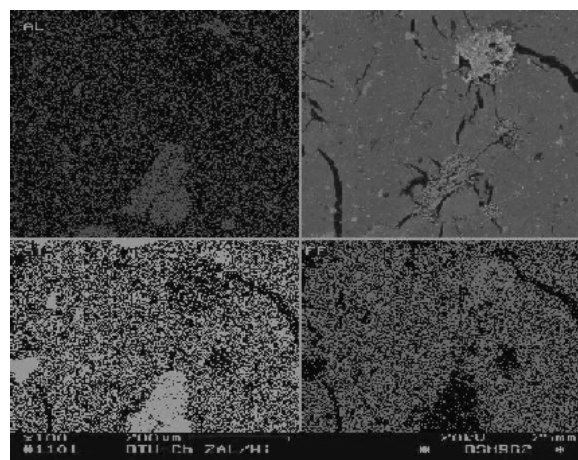
EDX-Mapping von EHS-Proben aus dem Tagebausee Spreetal-NO

links: Übersicht und S, Ca, Fe

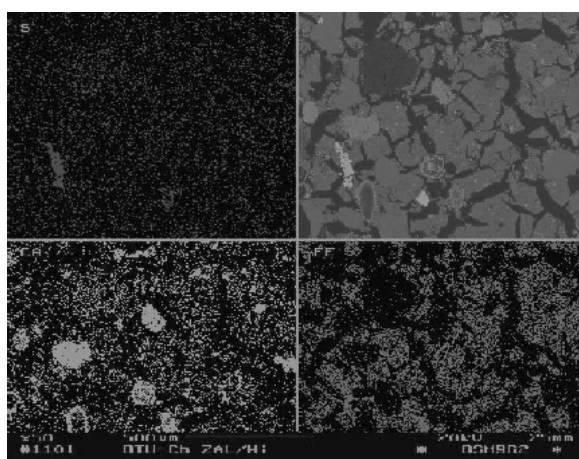
rechts: Übersicht und Al, Si, Fe



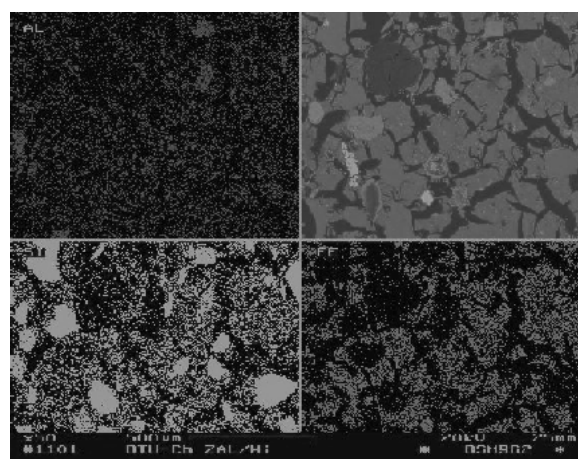
Probe H3 Ausschnitt b



Probe H3 Ausschnitt b



Probe H4 Ausschnitt a



Probe H4 Ausschnitt a

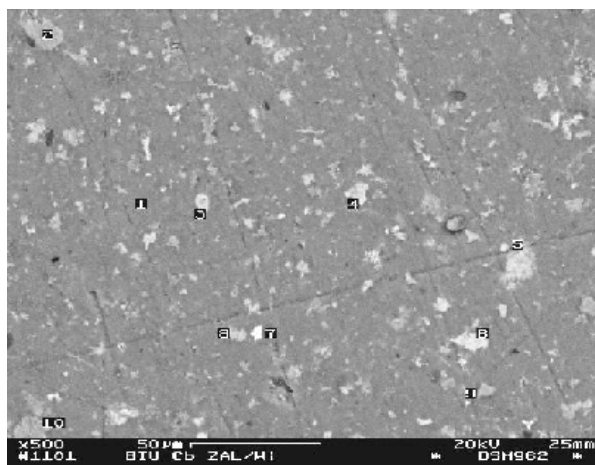
Anl. 39: Ergebnisse der EDX-Messungen an Altschlammern aus dem Tagebausee Spreetal-NO
(Angaben in Atom-%)

Probe	Messung	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Differenz (O)
H2	a spot 1	0,18	0,56	1,25	3,42	<0,05	0,09	<0,05	0,72	<0,05	0,05	11,03	82,93
H2	a spot 2	0,39	0,52	0,07	0,30	<0,05	<0,05	<0,05	19,77	<0,05	<0,05	0,38	78,74
H2	a spot 3	0,62	5,02	1,73	0,77	<0,05	<0,05	0,07	0,72	<0,05	13,30	1,84	76,10
H2	a spot 4	0,69	0,70	1,05	3,68	<0,05	0,34	0,05	1,23	<0,05	0,06	15,04	77,22
H2	a spot 5	0,65	0,70	1,91	4,54	<0,05	0,27	0,10	0,92	<0,05	0,08	15,69	75,31
H2	a spot 6	0,47	0,46	0,81	3,43	<0,05	<0,05	0,06	0,46	<0,05	<0,05	17,90	76,63
H2	a spot 7	0,94	0,47	0,98	2,49	<0,05	3,29	<0,05	0,67	1,91	<0,05	7,55	81,93
H2	a spot 8	0,64	0,82	1,22	3,29	<0,05	0,20	<0,05	0,72	<0,05	0,10	13,51	79,71
H2	a spot 9	0,32	0,32	<0,05	0,25	<0,05	<0,05	<0,05	18,78	<0,05	<0,05	0,51	80,10
H2	a spot 10	0,23	0,52	0,08	0,41	<0,05	<0,05	0,07	19,39	<0,05	0,05	0,59	78,89
H2	b spot 1	0,22	0,50	1,24	3,50	<0,05	0,17	<0,05	0,71	<0,05	0,08	12,29	81,46
H2	b spot 2	0,36	0,81	1,16	3,20	<0,05	0,69	0,06	0,93	<0,05	0,11	15,99	76,83
H2	b spot 3	0,51	0,66	2,08	3,62	<0,05	0,50	0,12	0,88	<0,05	0,13	13,26	78,39
H2	b spot 4	0,76	0,77	1,33	3,98	<0,05	0,26	<0,05	0,98	0,05	0,19	14,56	77,31
H2	b spot 5	0,67	5,15	1,38	0,74	<0,05	<0,05	0,05	0,85	<0,05	15,39	1,29	74,65
H2	b spot 6	0,46	0,57	1,98	3,43	<0,05	0,09	<0,05	0,74	<0,05	0,10	14,55	78,28
H2	b spot 7	0,62	0,71	1,24	2,99	<0,05	0,24	<0,05	0,71	<0,05	<0,05	16,22	77,31
H2	b spot 8	0,31	0,25	0,12	0,19	<0,05	<0,05	0,09	18,98	<0,05	<0,05	0,54	79,77
H2	b spot 9	0,83	0,99	1,88	2,96	<0,05	0,40	<0,05	0,57	<0,05	0,16	15,55	76,88
H2	b spot 10	0,71	4,81	1,52	1,03	<0,05	<0,05	0,06	0,79	<0,05	13,82	2,49	74,92
H3	a spot 1	0,38	0,40	1,79	3,89	<0,05	0,13	<0,05	0,72	<0,05	<0,05	10,47	82,29
H3	a spot 2	0,34	0,29	<0,05	0,25	<0,05	0,52	0,06	20,66	<0,05	<0,05	0,48	77,50
H3	a spot 3	1,13	0,54	0,39	3,79	<0,05	0,44	0,06	0,63	<0,05	<0,05	23,46	69,72
H3	a spot 4	0,37	0,80	10,18	18,42	<0,05	<0,05	0,74	0,51	0,10	<0,05	0,94	68,25
H3	a spot 5	0,29	0,21	<0,05	0,21	<0,05	0,34	0,07	16,16	<0,05	0,07	0,25	82,47
H3	a spot 6	0,37	0,42	1,21	2,19	<0,05	0,45	<0,05	0,64	<0,05	0,06	10,12	84,70
H3	a spot 7	0,16	0,66	3,13	7,56	<0,05	<0,05	0,12	0,57	0,06	<0,05	0,52	87,62
H3	a spot 8	0,40	0,16	0,19	39,50	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,44	59,80
H3	b spot 1	0,47	0,46	1,89	3,88	<0,05	0,13	<0,05	1,02	<0,05	0,05	9,91	82,34
H3	b spot 2	0,38	0,13	0,26	1,59	<0,05	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	<0,05	18,01	79,94
H3	b spot 3	0,28	0,26	0,06	0,10	<0,05	0,23	0,08	19,30	<0,05	0,22	0,25	79,30
H3	b spot 4	0,89	<0,05	8,60	26,29	<0,05	<0,05	7,24	<0,05	0,09	0,05	0,15	57,21
H3	b spot 5	8,68	<0,05	9,59	28,35	<0,05	<0,05	<0,05	0,68	<0,05	<0,05	0,19	52,83
H3	b spot 6	0,47	0,06	1,62	0,97	<0,05	<0,05	0,08	19,71	<0,05	<0,05	0,28	76,93
H3	b spot 7	0,40	0,13	<0,05	0,19	<0,05	<0,05	0,08	19,49	<0,05	<0,05	0,33	79,51
H3	b spot 8	0,20	0,29	0,36	0,72	<0,05	<0,05	0,08	20,31	<0,05	<0,05	0,83	77,58

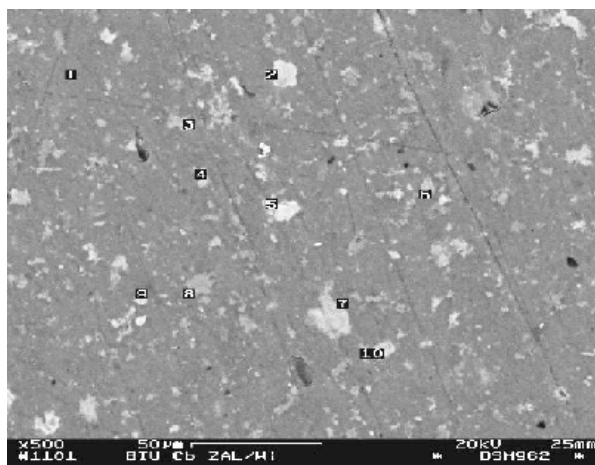
Fortsetzung Anl. 39: Ergebnisse der EDX-Messungen an Altschlamm aus dem
Tagebausee Spreetal-NO
(Angaben in Atom-%)

Probe	Messung	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Differenz (O)
H4	a spot 1	0,17	0,05	<0,05	30,63	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	0,44	68,92
H4	a spot 2	0,14	0,38	0,16	0,09	<0,05	0,63	<0,05	1,47	<0,05	<0,05	0,14	97,19
H4	a spot 3	0,76	<0,05	7,37	23,70	0,07	<0,05	6,82	<0,05	<0,05	<0,05	0,14	61,75
H4	a spot 4	0,06	0,20	0,06	0,07	<0,05	<0,05	0,10	20,10	<0,05	<0,05	0,12	79,62
H4	a spot 5	0,75	8,06	2,24	18,64	<0,05	<0,05	<0,05	8,27	0,39	<0,05	1,90	59,86
H4	a spot 6	0,14	0,17	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	0,10	19,54	<0,05	<0,05	0,16	79,91
H4	a spot 7	0,10	<0,05	<0,05	0,08	0,48	49,58	<0,05	0,13	<0,05	0,17	24,13	25,41
H4	a spot 8	0,31	0,38	1,26	2,93	<0,05	0,15	<0,05	0,82	<0,05	0,11	8,42	85,76
H4	a spot 9	0,35	0,06	<0,05	33,71	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,14	66,10
H4	a spot 10	0,13	2,95	0,13	10,18	<0,05	<0,05	<0,05	0,85	<0,05	<0,05	0,18	85,69
H4	a spot 11	0,24	1,70	0,16	2,37	<0,05	0,31	<0,05	15,00	<0,05	0,09	0,25	79,92
H4	a spot 12	<0,05	<0,05	3,60	33,85	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	35,64	28,08
H4	a spot 13	1,43	3,70	2,06	13,11	<0,05	<0,05	1,94	9,66	0,59	<0,05	1,76	66,00
H4	a spot 14	0,21	0,18	0,11	0,31	<0,05	<0,05	0,05	15,35	<0,05	<0,05	0,27	83,64
H4	b spot 1	0,18	0,33	1,60	3,30	<0,05	<0,05	<0,05	1,03	<0,05	0,05	8,99	84,63
H4	b spot 2	0,53	0,48	1,32	3,25	<0,05	0,77	<0,05	1,05	<0,05	0,09	15,99	76,67
H4	c spot 1	0,23	0,05	0,07	0,26	<0,05	<0,05	<0,05	18,09	<0,05	<0,05	0,17	81,29
H4	c spot 2	0,25	1,27	0,40	10,41	<0,05	1,06	0,05	5,68	0,08	<0,05	0,25	80,68
H4	d spot 1	0,17	0,20	1,35	2,93	<0,05	<0,05	<0,05	0,76	<0,05	0,11	7,96	86,60
H4	d spot 2	1,85	1,60	8,21	10,97	<0,05	<0,05	0,17	12,59	<0,05	<0,05	1,12	63,77
H4	d spot 3	0,25	0,40	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	17,08	<0,05	<0,05	0,23	82,24
H4	d spot 4	0,07	1,27	0,17	12,42	<0,05	<0,05	<0,05	0,26	<0,05	<0,05	0,15	85,83
H4	d spot 5	0,22	0,69	0,21	1,44	<0,05	0,34	<0,05	14,61	<0,05	0,08	0,26	82,15
H4	d spot 6	0,50	0,14	0,14	0,68	<0,05	<0,05	<0,05	11,49	<0,05	<0,05	15,63	71,64
H4	d spot 7	0,05	0,30	1,11	2,71	<0,05	<0,05	<0,05	1,55	0,11	<0,05	5,57	88,70
H4	d spot 8	0,24	0,13	<0,05	0,19	<0,05	0,44	<0,05	14,49	<0,05	0,05	0,27	84,22

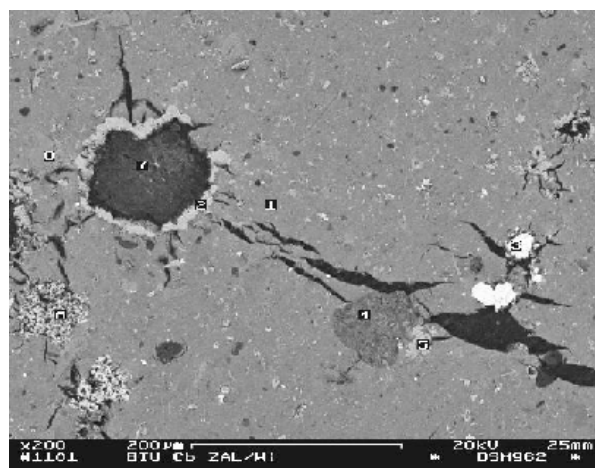
Anl. 40: REM-Aufnahmen (BSE-Modus) von EHS-Proben aus dem Tagebausee Spreetal-NO



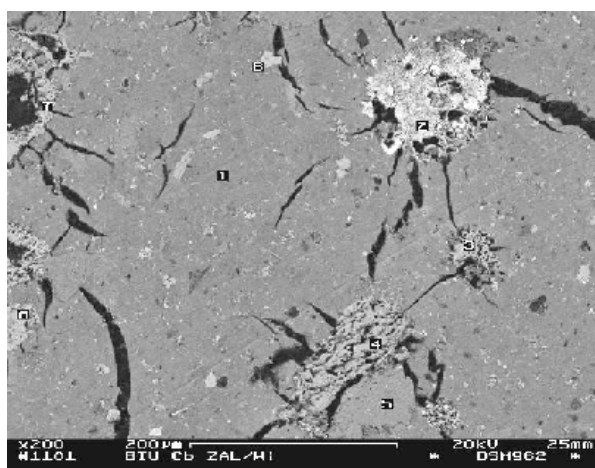
Probe H2 Ausschnitt a



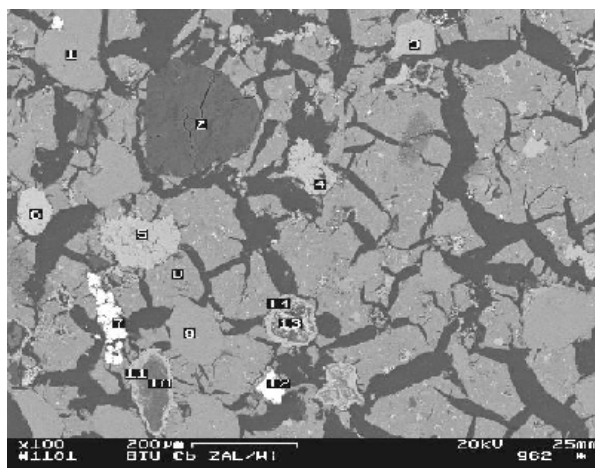
Probe H2 Ausschnitt b



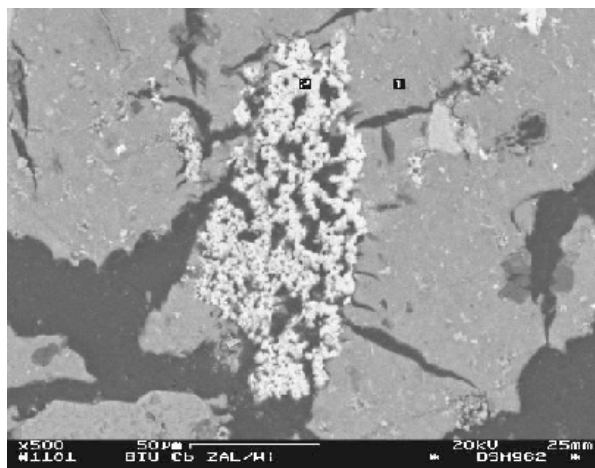
Probe H3 Ausschnitt a



Probe H3 Ausschnitt b

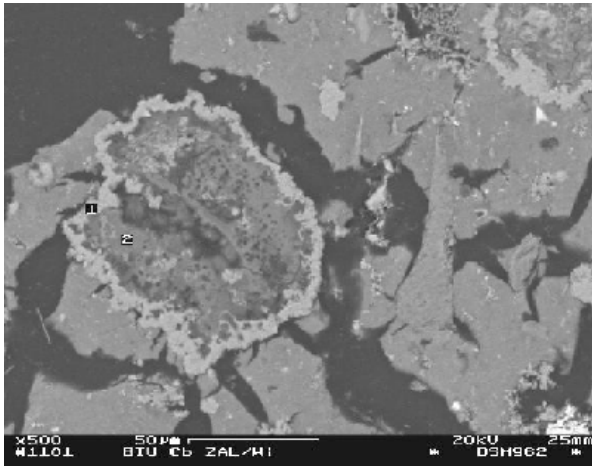


Probe H4 Ausschnitt a

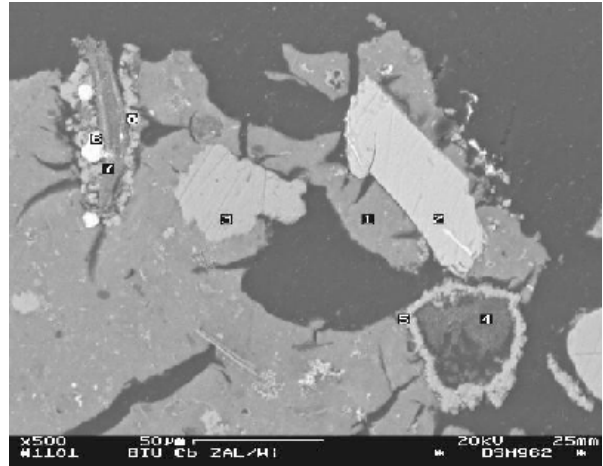


Probe H4 Ausschnitt b

Fortsetzung Anl. 40:



Probe H4 Ausschnitt c



Probe H4 Ausschnitt d

Anl. 41: Bindungsform von Elementen im Originalschlamm der Probe A / Probe C
(Angaben in %)

Element	gelöst im Schlammwasser	Ferrihydrit/Goethit mit Oberflächernkomplexen und Gitterbestandteilen sowie sonstige Festphasen außer Calcit		Calcit
		Rücklösung bis pH = 3	stabil bis pH = 3	
Eisen	0,00 / 0,00	0,27 / 1,00	99,73 / 99,00	- / -
Silicium	0,41 / 2,26	47,01 / 45,12	52,58 / 52,62	- / -
Aluminium	0,02 / 0,05	47,73 / 58,69	52,25 / 41,26	- / -
Mangan	1,09 / 11,40	64,26 / 64,91	34,65 / 23,69	- / -
Calcium	59,95 / 70,37	10,78 / 10,66	0,00 / 0,00	29,27 / 18,97
Magnesium	63,64 / 83,26	36,36 / 16,74	0,00 / 0,00	- / -
Strontium	51,39 / 54,57	48,61 / 29,50	0,00 / 15,93	- / -
Arsen	0,39 / 0,53	0,57 / 1,43	99,04 / 98,04	- / -
Cobalt	0,27 / 1,19	99,73 / 71,79	0,00 / 27,02	- / -
Nickel	0,52 / 1,63	82,81 / 45,08	16,67 / 53,29	- / -
Zink	0,57 / 0,37	90,78 / 72,09	8,65 / 27,54	- / -